不飽和脂肪酸メチルエステルの自動酸化 (第 3 報)

共役ジエン化合物

池 田 展 雄・福 住 一 雄

名古屋大学工学部応用化学科 (名古屋市千種区不老町)

Autoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters. III.

Conjugated Diene Compounds

Nobuo IKEDA and Kazuo FUKUZUMI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furō-cho, Chikusa-ku, Nagoya)

Conjugated methyl *cis*, *trans*- and *trans*, *trans*-octadecadienoates were autoxidized in the conditions free from natural antioxidants and metals. The autoxidation of conjugated *cis*, *trans*- and *trans*, *trans*-isomers gave the induction period of 17 and 27 h, and showed the oxidative weight increase rate 0.661 and 0.615 mg/h at the autoxidation level after the induction period (specified as the time required to gain 10 mg by weight). In comparison with methyl linoleate, the autoxidation of conjugated isomers gave the shorter induction period, but showed the lower oxidative weight increase rate. Results from analyses of the various autoxidation products from the conjugated isomers showed that the products from *cis*, *trans*-isomer were formed in a shorter interval of autoxidation in comparison with those from *trans*, *trans*-isomer, but the amount of products from the former was almost the same to that from the latter if the products were compared at the same autoxidation level (oxidative weight gains). Differences on the autoxidation products from conjugated isomers, such as conjugated dienes, radicals, isolated *trans* double bonds and etc, showed that the large parts of the conjugated isomers were autoxidized by the addition of oxygen molecules to olefinic double bonds. It was concluded that the different rates of the autoxidation between conjugated *cis*, *trans*- and *trans*, *trans*-isomers resulted from the geometric isomeric effect of olefinic double bonds upon the addition of oxygen molecules.

1 緒 言

種々の不飽和脂肪酸エステルの自動酸化について多数の報告がある。これらの報告によれば、共役ジエン型の不飽和脂肪酸メチルエステルの自動酸化は、一般に共役二重結合への酸素の付加によって進行するとされており、その根拠として酸素吸収量に比例した共役ジエンの減少が指摘されている^{1)~5)}。しかし、共役ジエン幾何異性体の自動酸化に及ぼす効果について比較検討した報告はない。この報告では、天然抗酸化剤及び金属を含まないシス、トランス及びトランス、トランス共役オクタデカジエン酸メチルを自動酸化し、それらの自動酸化機構を自動酸化速度及び自動酸化生成物から詳細に検討した。

2 実 験

2.1 原 料

自動酸化基質としてのシス、トランス-共役オクタデカジエン酸メチル (UV 純度 99.9%, IR 純度 99.2%) は、サフラワー油脂脂肪酸から尿素付加体形成によりリノール酸を得た後、アルカリ異性化⁶⁾、メチルエステル化及び微量の過酸化物及び色素を除くために *n*-ヘキサン中ケイ酸を用いたカラムクロマトグラフィーによって調製した。トランス、トランス-共役オクタデカジエン酸メチル (UV 純度 100%, IR 純度 99.9%) は、アルカリ異性化後得られたシス、トランス-共役体を *n*-ヘキサン中触媒量のヨウ素存在下で太陽光にあてた後^{6), 7)} 亜硫酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄し、-20°C にて *n*-ヘ

キサン中再結晶を繰り返し、メチルエステル化して調製した。これらの自動酸化試料が天然抗酸化剤及び金属を含まないことを塩化鉄(Ⅲ)-2,2'-ビピリジン法⁹⁾及び原子吸光分析により確認した。

2.2 自動酸化

シス, トランス-及び トランス, トランス-共役 オクタデカジエン酸メチル (1.5000~1.5005 g) の自動酸化は, $36.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 油層厚さ 1.03 mm の条件下で前報^{9), 10)}に記したように行った。試料の自動酸化に伴う重量増加を重量法^{11)~15)}で測定した。

2.3 分析

種々の自動酸化レベルの試料について, IR, UV, ESR, NMR スペクトル, 過酸化価 (POV), 分子量 (MW), 屈折率を測定した。これらの詳細は前報^{9), 10)}に示した。

3 結 果

シス, トランス-及びトランス, トランス-共役オクタデカジエン酸メチルの自動酸化に伴う重量増加量の経時変化を Fig.-1 に示す。

Fig.-1 Weight gain with time in autoxidizing *cis*, *trans* and *trans*, *trans* conjugated methyl octadecadienoate. Conditions: $36.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$; oil thickness, 1.03 mm.

自動酸化における重量増加変化において, 試料が 10 mg 重量増加量に酸化されるまでの時間を誘導期とした。誘導期は, シス, トランス体で 17 h, トランス, トランス体で 27 h であった。誘導期以降での重量増加速度はシス, トランス体で, 0.661 mg/h , トランス, トランス体で 0.615 mg/h , であった。Fig.-1 に示すように, これら共役体の自動酸化では酸化初期から重量増加が認められ(誘導期が明白でない), 誘導期は非常に短く, 誘導期以降の酸化レベルではかなり低い自動酸化速度を示した。またシス, トランス-共役体がトランス, トランス-共役体に比し速やかに自動酸化されるという幾何異

性体効果が認められた。更にこれら共役体の自動酸化に伴う重量増加の極大値 (125 mg) は, 1 mol の基質が 1 mol の酸素分子を吸収すると仮定した場合の理論重量増加量 (163 mg) に比して小であった。

シス, トランス-及びトランス, トランス-共役オクタデカジエン酸メチル各自動酸化試料の IR スペクトルは, (1) 3600 cm^{-1} のヒドロキシル基 (増), (2) 3450 cm^{-1} のヒドロペルオキシ基 (増), (3) 1715 cm^{-1} のケトン基 (増), (4) 重合物の形成に基づく $1400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 間の吸収帯の増加, (5) 1100 cm^{-1} の環状過酸化物 (増) (6) 988 cm^{-1} のトランス, トランス-共役 ジエン (増または減), (7) 948 及び 982 cm^{-1} のシス, トランス-共役 ジエン (減), (8) 1600 及び 1650 cm^{-1} の共役 ジエン (減), 及び (9) 968 cm^{-1} の孤立トランス二重結合 (増) の各吸収帯で変化を示した。シス, トランス及びトランス, トランス-共役体の自動酸化におけるヒドロキシル基の極大生成量は 1.49% (mol/mol-試料) であった。 1725 cm^{-1} のアルデヒド基の形成は極大酸化レベルにおいてもほとんど認められなかった。シス, トランス及びトランス, トランス-共役体の自動酸化試料の NMR スペクトルは, (1) 2.10 または 2.08 ppm の α -メチレン (doublet, 減), (2) 4.26 または 4.24 ppm のヒドロペルオキシ基のついたメチン (比較的幅広, 増), (3) 5.62 または 5.78 ppm を中心としたビニレン (13 lines, 減) の各プロトンシグナルにおける変化を示した。シス, トランス-及びトランス, トランス-共役オクタデカジエン酸メチルの自動酸化に伴う NMR スペクトルから測定した α -メチレンプロトンの変化を Fig.-2 に示す。

Fig.-2 Change in α -methylene contents and peroxide values with time in autoxidizing *cis*, *trans* and *trans*, *trans* conjugated methyl octadecadienoate.

基質の自動酸化に伴う α -メチレン成分の減少は比較的酸化をうけやすいシス、トランス共役体で速やかであった。 α -メチレン成分を時間の代わりに酸化重量増加量に対してプロットし、Fig.-4 に示す。理論直線は、基質 1 mol が 1 mol の酸素分子を吸収すると α -メチレン成分が零になると仮定して得られた。同一酸化レベル（酸化重量増加量）で比較した基質の自動酸化に伴う α -メチレン成分の変化は、シス、トランス及びトランス、トランス共役体で一致し、試料が約 30 mg 重量増加量に酸化されるまでは理論直線と一致した。しかし、30 mg 以上の酸化重量増加レベルでは α -メチレン基の消滅は理論値よりも大であった。

シス、トランス及びトランス、トランス共役体の自動酸化に伴うヨウ素滴定及び IR スペクトルから得られた POV 変化を Fig.-2 に示す。試料の自動酸化に伴う POV 変化は、酸化重量増加変化と類似し、明白な誘導期を示さないまま増大した。自動酸化試料の酸化重量増加と POV 間の相関を Fig.-4 に示す。理論直線は、自動酸化試料に吸収された酸素（重量増加）が定量的にヒドロペルオキシドを形成すると仮定して得られた。POV の酸化重量増加量に対するプロットはシス、トランス及びトランス、トランス共役体で一致した。ヨウ素滴定による POV は試料が 14 mg 重量増加量に酸化されるまで、IR スペクトルからの POV は試料が 3 mg 重量増加量に酸化されるまでは理論直線と一致した。IR スペクトルから得られた POV は非会合状態で存在するヒドロペルオキシド成分を示す。3520 cm^{-1} 吸収帯は自動酸化試料が重量増加で 3 mg または POV で $0.11 \times 10^3 \text{ meq/kg}$ に酸化されるまでは定量的に増加した。しかし、これらの酸化レベル以上に試料が酸化されると、3520 cm^{-1} 帯に加え 3450 cm^{-1} 帯が現れ、時間の経過に伴い増加した。3450 cm^{-1} 帯から 3520 cm^{-1} 帯へのシフトは IR 試料を 1.00 g/l に希釈してもはや認められなかった。従って、3450 cm^{-1} 吸収帯は分子内水素結合（酸化重合体中）を形成するヒドロペルオキシドに基づいている。分子内水素結合を形成するヒドロペルオキシドに基づく POV はヨウ素滴定及び IR スペクトルからの各 POV 間の差に相当する。なお、ヒドロペルオキシ基のついたメチン基に基づく NMR プロトンシグナルの変化は Fig.-2 に示す POV 変化と類似した。

試料の自動酸化に伴う UV 及び IR スペクトルから得た共役ジエン量変化を Fig.-3 に示す。UV からの共役ジエン量変化は、シス、トランス及びトランス、トランス共役体の自動酸化においておおの減少し、特に酸化初期で大であり、その割合は比較的酸化されやすいシス、トランス異性体で大であった。

UV スペクトルから得た共役ジエン量を重量増加量に対してプロットし、Fig.-4 に示す。

Fig.-3 Change in conjugated dienes and radicals with time in autoxidizing *cis*, *trans* and *trans*, *trans* conjugated methyl octadecadienoate.

Fig.-4 Relations between oxidative weight gains and peroxide values, conjugated dienes, or α -methylene contents in the autoxidation of *cis*, *trans* and *trans*, *trans* conjugated octadecadienoate.

理論直線は試料に吸収された酸素（重量増加）が定量的に共役ジエンを消費すると仮定して得られた。同一酸化レベル（重量増加）で比較すると、シス、トランス及びトランス、トランス共役体の自動酸化における共役ジエンの減少変化は両基質で一致し、その減少は理論直線で示されるよりも大であり、特に酸化初期で大であった。これら試料の自動酸化に伴う共役ジエンの減少は、NMR スペクトルにおける 5.62 または 5.78 ppm のビ

ニレンプロトンシグナルの減少からも示された。IR スペクトルから得たシス, トランス共役ジエン量変化は, シス, トランス共役体の自動酸化において減少を示し, 特に酸化初期で大であった。しかし, トランス, トランス共役体の自動酸化において, シス, トランス共役ジエンの形成はなかった。一方, IR スペクトルから得たトランス, トランス共役ジエン量変化は, トランス, トランス共役体の自動酸化において減少を示し, 特に酸化初期で大であった。シス, トランス共役体の自動酸化では, 自動酸化初期にトランス, トランス共役ジエンが形成し極大値を与えた。シス, トランス共役体の自動酸化におけるシス, トランスからトランス, トランス共役ジエン配置への移行は, UV スペクトルの吸収極大が 233 から 231 nm へ移行することからも示された。

試料の自動酸化に基づくラジカル (g -値 2.0061) 濃度変化を Fig.-3 に示す。ラジカル形成はほぼ直線的に増加し, 極大ラジカル濃度に達し, その後減少した。シス, トランス及びトランス, トランス共役体の自動酸化に伴うラジカル生成速度はおおの 9.91 及び 6.88×10^{-9} mol/h であった。ラジカル濃度変化を時間の代わりに酸化重量増加量に対してプロットすると, その変化はシス, トランス及びトランス, トランス共役体ではほぼ一致した。

試料の自動酸化に伴う IR スペクトルから計算した孤立トランス二重結合, 平均分子量, UV スペクトルから

Fig.-5 Change in isolated *trans* double bond, molecular weight, α , β , γ , δ -unsaturated carbonyl, and refractive index with time in autoxidizing *cis*, *trans* and *trans*, *trans* conjugated methyl octadecadienoate.

計算した α , β , γ , δ -不飽和カルボニル (272 nm) 及び 20°C での屈折率に関するデータを Fig.-5 に示す。これらの結果は, 試料が重量増加量で約 14mg 以上に酸化されると重合物及び不飽和カルボニル生成物が徐々に増加することを示した。

4 考 察

シス, トランス及びトランス, トランス共役体の自動酸化に伴う POV-酸化重量増加量の相関 (Fig.-4) は, 試料が 14mg 重量増加量に酸化されるまでは吸収酸素が定量的にヒドロペルオキシド形成に使われていることを示しているが, この酸化レベルにおける酸化重量増加及び POV 変化から見た酸化速度は, シス, トランス共役体で 1.81×10^{-5} mol/h, トランス, トランス共役体で 1.33×10^{-5} mol/h (ヒドロペルオキシド形成の最大連鎖生長速度を示す) であり, 酸化重量増加及び POV 変化で一致した。しかし, 14 mg 以上の酸化重量増加レベルでは酸化重量増加速度はシス, トランス, 及びトランス, トランス共役体で 2.09×10^{-5} mol/h であり, ヒドロペルオキシド形成速度はおおの 1.18 及び 1.03×10^{-5} mol/h であり, 酸化重量増加速度 (酸素吸収速度) に対してヒドロペルオキシド形成速度が小であった。これは吸収された酸素がヒドロペルオキシド形成以外の反応にかなり消費されていることを示している。

シス, トランス-及びトランス, トランス-共役オクタデカジエン酸メチルの自動酸化¹⁰⁾はリノール酸メチルの自動酸化と比較して, (1) 明白な酸化誘導期(非常に小)を示さず, 初期から酸化が進行するが, 誘導期後の自動酸化速度は小であった, (2) 酸化速度が小であるにもかかわらず共役体基質の酸化から誘導されたラジカルの生成速度は非常に大であり, 生成量もはるかに大であった。(3) 共役ジエンの減少量が大きく, 孤立トランス二重結合形成が非常に大であった, (4) ヒドロペルオキシドの形成が非常に小であった, (5) 酸化重合物の形成が大であり, α , β , γ , δ -不飽和カルボニル生成物が小であった等の点で特徴的であった。これらの事実は, 共役体の自動酸化が α -メチレン基からの脱水素を経て進行するよりはむしろ大部分の酸化が共役二重結合への酸素の付加によって進行しており, 同時に酸化重合反応も大であることを示した。一方, 自動酸化誘導期及び自動酸化速度で示されるように, シス, トランス共役体がトランス, トランス共役体よりも自動酸化されやすいという幾何異性体効果が認められた。この効果は, シス, トランス及びトランス, トランス共役体からの同一酸化レベルでの自動酸化生成物に差が認められないことから, モノエン化合物の酸化機構⁹⁾で提案したように, 酸素による α -メチレン基からの水素の引き抜きに先立つ二重結合と酸素の付加的な親和性における差に起因していると思われる。

る。この際、二重結合に対する酸素の親和性は、共役ジエン化合物では生ずるアルキルラジカルの共鳴安定化のため付加機構^{1)~5)}を経よう。共役体の自動酸化において見られた幾何異性体効果は、リノール酸メチルとそのトランス、トランス異性体間¹⁰⁾で見られた効果より大で、オレイン酸メチルとエライジン酸メチル⁹⁾で見られた効果より小であった。モノエン化合物では α -メチレン基からの水素引き抜きが生じ難いため幾何異性体効果が大きく現れ、非共役体では活性メチレン基の高い反応性のためその効果は低く、共役体の酸化では二重結合への酸素の付加のためそれよりは大な効果が認められたと思われる。この結果はシス、シス共役オクタデカジエン酸メチルで最も酸化が速やかであることを示唆している。しかし、残念なことに実験を行える程の収率で合成¹⁶⁾できなかった。

自動酸化速度及び自動酸化生成物から、シス、トランス及びトランス、トランス-共役オクタデカジエン酸メチルの自動酸化における差異を検討したが、この研究で得られた結果が油脂の自動酸化機構及び抗酸化剤の効果に関する研究において有用な情報を提供するものと確信している。

(昭和 52 年 7 月 27 日受理)

文 献

- 1) R.W. Brauer, L.T. Steadman, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 563 (1954)
- 2) O.S. Privett, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 507 (1959)
- 3) O.S. Privett, C. Nickell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 156 (1956)
- 4) R.R. Allen, F. A. Kummerow, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 101 (1951)
- 5) H.P. Kaufmann, *Fette u. Seifen*, **52**, 140 (1950)
- 6) P.L. Nichols, Jr., S.F. Herb, R.W. Riemenschneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 247 (1951)
- 7) W.E. Tolberg, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 385 (1958)
- 8) V.C. Mehlenbacher, "The Analysis of Fats and Oils," Swift & Co., Chicago (1960) p. 586
- 9) 池田展雄, 福住一雄, 油化学, **27**, 22 (1978)
- 10) 池田展雄, 福住一雄, 油化学, **27**, 26 (1978)
- 11) H.S. Olcott, E. Einset, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 159 (1958)
- 12) K. Fukuzumi, N. Ikeda *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**, 64 (1969)
- 13) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 618 (1976)
- 14) K. Fukuzumi, N. Ikeda, M. Egawa, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 623 (1976)
- 15) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 105 (1977)
- 16) R.R. Allen, *J. Org. Chem.*, **21**, 143 (1956)