報 文

オレイン酸メチルの空気酸化及びオレイン酸 メチルヒドロペルオキシドの分解に及ぼす 第 5, 6, 7 族金属塩化物の影響

持 田 由 幸・山 田 富 司

神奈川大学工学部 (横浜市神奈川区六角橋 3-27)

Effects of Metal Chlorides of Periodic Group V, VI, and VII on the Autoxidation of Methyl Oleate and the Decomposition of Methyl Oleate Hydroperoxide

Yoshiyuki MOCHIDA and Tomishi YAMADA

Faculty of Engineering, Kanagawa University
(3-27, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi)

The effects of MoCl_5 , VCl_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, WCl_6 , and MnCl_2 on the autoxidation of pure methyl oleate and decomposition of methyl oleate hydroperoxide at 80°C were evaluated on the basis of changes in characteristic numbers, oxirane oxygen content, and reaction products.

The chlorides of Cr, V, and W acted as redox catalysts on the decomposition of hydroperoxide and enhanced the autoxidation of methyl oleate remarkably. The prooxidant activity of the metal chlorides appeared in the order of $\text{Cr} > \text{V} > \text{W} > \text{Mn}$. Molybdenum chloride accelerated the decomposition of hydroperoxide but inhibited the autoxidation of methyl oleate. Manganese chloride had no effect on either reaction.

The products resulting from these two reactions were *trans*- and *cis*-epoxyoctadecanoates, hydroxyoctadecenoates, oxooctadecenoates, and cleaved products.

1 緒 言

前報¹⁾では、市販のオレイン酸 (11.5% のリノール酸を含む) のメチルエステルの空気酸化及びそのオレイン酸メチルを空気酸化して調製したオレイン酸メチルヒドロペルオキシドの分解に及ぼす第 5, 6, 7 族金属塩化物の影響を過酸化水素 (以下 POV), ヨウ素価 (以下 IV), けん化価, 酸価, ヒドロキシル価, オキシラン酸素で調べ, エポキシ基あるいはヒドロキシル基を持つ化合物が生成していることを報告した。

本報告ではリノール酸メチルを含まないオレイン酸メチル (以下 OM) の空気酸化及び OM を空気酸化して調製したオレイン酸メチルヒドロペルオキシド (以下 OMH) の分解に及ぼす第 5, 6, 7 族金属塩化物の影響を重量, POV, IV 及びトランス体含量変化に基づいて検討するとともに, GC 分析により生成物成分についても調べた。

2 実 験

2.1 試 料

金属塩化物類: MoCl_5 (以下 Mo), VCl_3 (以下 V), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (以下 Cr), WCl_6 (以下 W), MnCl_2 (以下 Mn) は試薬特級を用いた。

OM: 前報²⁾と同じ方法で調製した。GC による純度 99.3% 以上 (リノール酸メチル含量 0.0%), IR 法³⁾によるトランス体含量 1% 以下, IV 84.6 (理論値 85.6), POV 0.0 meq/kg。

OMH: 前報²⁾と同じ方法で調製した。POV 656.3 meq/kg, IV 80.9, トランス体含量 8.6%。

生成物を GC で同定するための *cis*-エポキシオクタデカン酸メチル (以下 CE), *trans*-エポキシオクタデカン酸メチル (以下 TE), ヒドロキシオクタデセン酸メチル (以下 HO), ヒドロキシエポキシオクタデカン酸メチル (以下 HE), オキシオクタデセン酸メチル (以下 KO) は前報²⁾と同じ方法で調製した。

2.2 実験方法

2.2.1 OM の空気酸化による重量変化

OM 10 ml に過酸化ベンゾイル 0.1% (重量, 以下同様) 及び金属塩化物を金属として OM に対し 0.05% 加え, これを 200 ml の三角フラスコに入れ, このフラスコにガラス管 (内径 1.0 cm^φ × 長さ 20 cm) を通したコルク栓を取り付けた後, 恒温槽 (80±0.1°C) に入れ, 一定周期で振りまぜながら OM を酸化し, 重量変化を追跡した。

2.2.2 OM の空気酸化

すべて前報²⁾と同じ方法で行った。すなわち, OM 100 g に過酸化ベンゾイル 0.100 g 及び金属塩化物を金属として OM に対し, 0.05% 加え, これを内径 3.0 cm^φ, 長さ 45.0 cm の試験管に入れ, 内径 0.34 cm^φ のガラス管よりシリカゲルで乾燥した空気を 210 l/h の速度で吹き込んだ。反応温度は 80±0.1°C で行った。

2.2.3 OMH の分解

すべて前報²⁾と同じ方法で行った。すなわち, OMH 100 g に金属塩化物を金属として OMH に対して 0.05% 加え, 空気吹き込みと同じ装置, 温度で窒素ガスを通じて行った。

2.3 分析方法

POV, IV (ウィイス法) は基準油脂分析試験法⁴⁾に従って測定した。トランス体含量は IR 法⁵⁾に従って測定した (島津 IR-430 型)。

OM の酸化生成物及び OMH の分解生成物の分析はすべて前報²⁾と同様に試料をトリメチルシリル化してからガスクロマトグラフィーにより行った (日立 663-50 型, FID 検出器)。定量は相対百分率法で処理した。カラムは 10% EGS-ネオパック 1A (60~80 mesh) を充

てんした 3 mm^φ × 2 m のガラスカラムを用い, 注入口温度 200°C, カラム温度を昇温 (50°C で 30 min 保持, 昇温 13°C/min, 180°C 一定) で行い, キャリヤーガスとして窒素 (37 ml/min) を用いた。

3 結 果

3.1 金属塩化物類の溶解性及び溶液の色の变化

OM 及び OMH の双方に対して Mn はほとんど溶けず, V, Cr, Mo は一部溶解, W は完全に溶解した。OM 及び OMH の双方に対して金属塩化物添加後の溶液の色の变化は W と Mn は無色透明であった。Mo は初め完全に溶解しないが, 時間の経過とともに溶けて淡黄色, 暗緑色, 淡緑色と変化した。Cr の色の变化はみられず淡緑色であった。V は始め濃緑色を示したが, 濃赤茶色と変化した。

3.2 OMH の分解の場合

種々の金属塩化物によって分解される OMH の POV 変化を Fig.-1 に示す。Mn 以外は著しく OMH を分解した。また, IV の変化を Fig.-2 に示す。POV の変化と同じ傾向, 程度で POV の消失と共に減少も停止した。OMH の分解に伴うトランス体含量の測定を Fig.-3 に示す。V と Cr は著しくトランス二重結合を消失した。一方, Mo と W は OMH を著しく分解したにもかかわらずトランス二重結合の減少は少なかった。OMH の分解生成物を GC 分析した結果を Table-1 に示す。OM と開裂化合物 (以下 CL) 以外は炭素数 19 の含酸素化合物であり, CL は開裂した化合物の総量で示した。OMH の分解は OM 中で行っているのだから, Mo, W, V の場合は OM の残存量から OMH による OM の酸化を起こしている。従って, 含酸素化合物の

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig.-1 Effect of metal chlorides on peroxide value during the decomposition of methyl oleate hydroperoxide at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig.-2 Effect of metal chlorides on iodine value during the decomposition of methyl oleate hydroperoxide at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig.-3 Effect of metal chlorides on the amount of *trans* isomer during the decomposition of methyl oleate hydroperoxide at 80°C.

Table-1 The decomposition products of methyl oleate hydroperoxide by metal chlorides after 1 h and 4 h.

Product (%)	Cat.	Blank	None	CrCl ₃ ·6H ₂ O	MoCl ₃	WCl ₆	VCl ₃	MnCl ₂
OM	93.6		92.9	92.6	86.7	92.7	86.2	93.0
			92.7	89.5	86.4	82.9	87.4	91.2
HO	0.6		0.8	1.2	7.2	1.5	0.7	0.7
			0.9	0.5	5.8	4.8	1.3	0.7
TE	1.0		0.8	0.8	1.4	0.5	1.0	0.7
			1.0	1.0	1.7	0.5	0.9	0.8
CE	0.0		—	—	—	0.5	0.3	—
			—	—	—	0.9	—	—
HE	0.1		—	0.7	1.0	—	4.6	—
			—	3.0	0.3	—	3.5	—
KO	1.1		0.5	0.2	0.4	1.3	0.7	2.0
			0.8	2.2	—	3.1	0.3	0.9
CL	3.6		4.4	4.3	2.3	3.0	4.9	2.9
			3.8	3.4	4.8	7.4	4.1	5.9

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal. Upper tiers : after 1 h; Lower tiers : after 4 h.

OM : methyl oleate

HE : methyl hydroxyepoxyoctadecanoate

HO : methyl hydroxyoctadecenoate

KO : methyl oxooctadecenoate

TE : methyl *trans*-9, 10-epoxyoctadecanoate

CL : cleavage products of methyl oleate

CE : methyl *cis*-9, 10-epoxyoctadecanoate

Blank : sample for decomposition of methyl oleate hydroperoxide

生成は OMH の分解生成物と OMH による OM の酸化生成物であるとみられる。Cr の場合は POV, IV, トランス体含量とも減少が著しいにもかかわらず OM の残存量が減少していないことから、含酸素化合物の生成は OMH 自身の分解生成物であるとみられる。

3-3 OM の空気酸化の場合

種々の金属塩化物存在下における OM の空気酸化に伴う重量変化量の経時変化を Fig.-4 に示す。Cr の場合の重量は著しく増え続け、空気酸化 7 h で 1 mol の OM 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 (930 mg) の 15% に達した。V と W も誘導期以降重量は急激に増加した。誘導期以降 (空気酸化 3 h 後) の重量増加速度を比較すると、金属塩無添加 (6 mg/h) に対して Cr は 4 倍 (25 mg/h), V は 3 倍 (18 mg/h), W は 2 倍 (12 mg/h) 速やかであった。Mo の場合は Cr, V, W, Mn 等とは異なって重量が減少した。Mn の場合の重量変化は金属塩無添加の場合とほぼ同じ傾向、程度を示した。なお、金属塩無添加で空気の代わりに窒素ガスを吹き込んで重量変化を調べたところ、ほとんど変化しなかった。OM の空気酸化に伴う POV 変化を Fig.-5 に、IV の変化を Fig.-6 に示す。各種の金属塩化物存在下の OM の空気酸化に伴う POV 変化は Cr, Mn, Mo が重量変化 (Fig.-4) と類似したけ

れども、V, W が異なり POV もあまり増えなかった。さらに、重量増加速度は V の方が W よりも速いけれども、POV の変化は逆転した。Cr の場合の空気酸化 7 h の時の重量増加量は 140 mg を示した。これは 1 mol の OM が 1 mol の酸素分子を吸収してモノヒドロペルオキシドになると仮定した場合の理論 POV (6088 meq/kg) の 15% (913 meq/kg) に相当する。しかし、実測した POV はこれを下回って、12.3% (750 meq/kg) であった。また、空気酸化 22 h の IV は 60 に低下したが、これは OM の空気酸化で形成する過酸化物をモノヒドロペルオキシドと仮定して IV を計算した場合よりも約 23 低かった。同様に、金属塩無添加は POV より計算した値 81.5 に対して実測値はわずかに低く 79 を示した。このことから、酸敗油の測定値は真の不飽和度に相当する IV より低い値を示すということを考慮しても金属塩無添加と比較して著しく低い。V も Cr と同じく誘導期以後の酸化重量増加速度は著しいけれども、少ない OMH の蓄積量と IV が激しい減少を示した。OM の重量変化及び POV の変化が V と同じ傾向を示した W の IV は V よりも低い減少率を示した。従って、W は V と同じ化合物を生じさせる能力が有る。Mn の OM の空気酸化は POV, IV とともに金属塩無添加とあまり変わりが無い結果を示した。Mo は POV, IV とま

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig. 4 Effect of metal chlorides on weight change during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig. 5 Effect of metal chlorides on peroxide value during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig. 6 Effect of metal chlorides on iodine value during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig. 7 Effect of metal chlorides on the amount of *trans* isomer during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

— : methyl *trans*-9,10-epoxyoctadecanoate
--- : methyl *cis*-9,10-epoxyoctadecanoate

Fig. 8 Effect of metal chlorides on the amount of methyl epoxyoctadecanoate during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

The concentration of metal chlorides was 0.05% as metal.

Fig. 9 Effect of metal chlorides on the amount of methyl hydroxyepoxyoctadecanoate during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

まったく変化を示さなかった。トランス体含量の変化を **Fig. 7** に示す。いずれの金属塩化物も POV と同じ傾向を示した。

OM の空気酸化で生成する含酸素化合物を GC 分析した結果を **Fig. 8** に CE と TE, **Fig. 9** に HE, **Fig. 10** に HO, **Fig. 11** に KO, **Fig. 12** に CL を示す。なお, OMH はこの条件の GC で完全に分解するのか検出できなかった。Cr は OM の重量変化から OM の酸化が激しく行われている。酸化生成物として OMH 以外にエポキシ化合物, HO, KO, CL を生じた。エポキシ化合物はシス体の生成はみられずトランス体のみであった。KO の生成量は空気酸化 22 h (POV 1600

meq/kg) で約 14% であった。これは OMH を GC 分析すると, OMH が分解して POV 1600 meq/kg の OMH から約 3.7% の KO を生じる²⁾ことを考慮しても高い生成量である。CL の生成量も用いた金属塩中最も大きかった。V も誘導期後の OM の酸化速度は著しく, POV, IV, トランス体含量から含酸素化合物であって, 不飽和結合を持たない化合物を生じさせると予想した様に空気酸化 28 h で CE と TE を合計して 30%, HO を 18% 生じた。また, KO, CL の生成も認められ金属塩無添加よりも多い。W は V と同じ酸化生成物を生じた。しかし, その生成量は V よりも少なかった。Mn は TE, HO, KO, CL の生成がみられる

Fig.-10 Effect of metal chlorides on the amount of methyl hydroxyoctadecenoate during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

Fig.-11 Effect of metal chlorides on the amount of methyl oxooctadecenoate during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

Fig.-12 Effect of metal chlorides on the amount of cleavage products of methyl oleate during the autoxidation of methyl oleate at 80°C.

が、いずれも数 % 以下であった。Mo は全く含酸素化合物の生成を認めなかった。

4 考 察

Allison らは低級オレフィン類を Cr, V, Mo, W 化合物の存在で酸化すると、生成したヒドロペルオキシドの分子内転位により、エポキシアルコールが収量よく生成することを報告している⁹⁾。

Cr も OMH を著しく分解し、HE を生成することから、OMH に配位して OMH を分子内転位させる作用が有る。Gardner⁶⁾ は Fe(III)-シスチン存在下でリノール酸ヒドロペルオキシドを分解すると、エポキシヒドロキシモノエン、オキシジエンその他を生じたと報告した。これはつぎのような機構によるだろうとしている。

Cr は OMH を分解して HE 以外に KO も著しく生成していることから、式(2)、式(3)に示す機構を行わせるとみられる。しかし、空気酸化の場合には著しい KO の生成が有るにもかかわらず HE を生成しなかった。従って、OM の空気酸化で著しく OMH を生成するけれども、酸素が存在すると OMH の分子内転位を妨げるようである。ペルオキシラジカル ($\text{RO}_2\cdot$)、アルコキシラジカル ($\text{RO}\cdot$) は遷移金属イオンが酸化還元触

媒としてヒドロペルオキシド (ROOH) に作用して生成する⁷⁾。

Cr は色の変化 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は暗緑色、 $\text{CrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は暗緑色～青色) から原子価の遷移は不明であるけれども、OMH を著しく分解していることから、OMH に対してレドックス的に作用していると思われる。一般に、オレフィン (RH) の液相自動酸化反応は反応系内に酸素が充分存在する場合は次の機構で進むと報告されている⁸⁾。

生成した ROOH は分解してラジカルを生じ連鎖成長を促す。

この実験条件の金属塩無添加は空気酸化 7 h 後の重量増加量 45 mg から計算した POV 294 meq/kg が実測値と一致し、7 h 後も POV は直線的に増加した。さらに、空気酸化 22 h 後の POV から計算した IV もほぼ実測値と一致した。このことから、金属塩無添加の OM の空気酸化も式(6)～式(8)の反応が主反応と思われる。酸化生成物の内、少量の HO の生成が認められることから HPO を分解してラジカルを生成する式(9)と式(10)の反応も起きていると思われる。式(6)のラジカル開始反応は金属塩無添加も Cr も過酸化ベンゾイルで行わせている。Cr は金属塩無添加よりも激しい酸化を行うことから、過酸化ベンゾイルによる以外にラジカル発生を行うとみられる。それは、酸化初期の OM の

酸化重量増加量に対する POV の相関もほぼ一致することから Cr の低原子価への移行によって基質からラジカルを発生させる次の反応によると思われる⁹⁾。

ヒドロペルオキシドによるオレフィンのエポキシド生成は、*cis*-または *trans*-オレフィンを用いても生成するエポキシドはシス及びトランスの混合物が生成する事実から、つぎのように、ヒドロペルオキシドの分解によって生成した $\text{RO}_2\cdot$ がオレフィンに付加して生成する¹⁰⁾。エ

ポキシドの生成と共に生成する $\text{RO}\cdot$ は一部オレフィンからの水素引き抜きによってアルコールになる。Frankel ら¹¹⁾ によれば、 $\text{RO}\cdot$ はまた分子内の水素引き抜きによって KO を生じるであろうとした。

Cr はエポキシドの生成と共に少量のアルコールとエポキシドの生成量を上回る KO を生じた。式 (12) や式 (13) 以外に、OM に対してレドックス的に働く Cr によって生成する事を考えると、この一連の反応に Cr が関与しているものと推測される。

V は OMH の分解の場合、溶液の色の変化も有り、OMH も激しく分解していることから、OMH に対してレドックス的に作用している。TE, HO がわずかに生成していることから式 (12) の反応が起きている。また、著しい HE の生成から、OMH の分子内転位も激しく行わせているようだ。OM の空気酸化の場合も重量増加量が大いにかかわらず POV が増加しない。生成物は OMH の分解と同じく HE, TE, CE を生じた。従って、V は OM を酸化して OMH を生成する作用と、生成した OMH を分解する作用が共に大きい。そして、OM の酸化生成物は OMH の分解によって生じるようである。

W は OMH の分解の場合に、OMH を著しく分解した。従って、レドックス触媒として働き $\text{RO}\cdot$ と $\text{RO}_2\cdot$ を多量に生成する。生成したラジカルの $\text{RO}\cdot$ は HO の生成及び OM の残存量から式 (9)、式 (10) に示す反応を起こしている。また、KO の生成量から式 (13) に示す反応も激しく起きていると思われる。CL の生成量が他の金属塩化物よりも著しい。これも、Neff ら¹²⁾ が $\text{RO}\cdot$ の炭素-炭素切断によって低級化合物が生じるとした機構に V が関与していると思われる。

多量に消費される $\text{RO}\cdot$ は $\text{RO}_2\cdot$ からも供給されてい

る¹³⁾とみられる。

OM の空気酸化の場合、酸化開始 3 h までは酸化促進作用がない。しかし、以後酸化を促した。誘導期以後、生成した OMH は生成物から推定して、OMH の分解の場合と同様の分解も一部行われている。しかし、OMH の分解の時にはみられなかった HE を生じた。従って、HE は OMH と酸素に W が関与して生成するようである。

Mo は W と同じく OMH を著しく分解する。色の変化も認められるところから、レドックス的に OMH に対して作用している。そして、用いた金属塩化物中、最も激しく $\text{RO}\cdot$ を生成して HO と CL を生成する。しかし、W と異なり KO の生成はみられなかった。空気酸化の場合、OM の重量変化は減少し、含酸素化合物の生成も無かった。また、空気の代わりに窒素ガスを吹き込んで同じ実験を行ってもほとんど減少しなかった。従って、OM は酸化されても、直ちに揮発性化合物に分解されるようである。しかし、前報¹⁾ のリノール酸メチルを含んだオレイン酸メチル（オレイン酸メチル 73.5%，リノール酸メチル 11.4%，飽和酸メチル 15.1%）の空気酸化の場合には著しくオキシラン酸素、ヒドロキシル価が増加した。よって、オレイン酸メチルにリノール酸メチル 10% 以上含んでいる場合にはエポキシ化合物、ヒドロキシ化合物を生成するようである。

Mn は OMH の分解、OM の酸化とも各測定値は金属塩無添加とほぼ同じ傾向、程度であったことから、この実験条件では効果がないようである。

(昭和 59 年 10 月 24 日受理)

文 献

- 1) 持田由幸, 山田富司, 油化学, **24**, 107 (1975)
- 2) 持田由幸, 山田富司, 油化学, **32**, 163 (1983)
- 3) 平山晴男, 下田善也, 中里 敏, 村瀬行信, 繁 猛, 高橋武臣, 渡辺 寿, 米山 智, 山下道大, 山中樹好, 吉田治郎, 油化学, **27**, 606 (1978)
- 4) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法” (1971)
- 5) K. Allison et al., *Ind. Eng. Chem., Product Res. & Dev.*, **5**, 166 (1966)
- 6) H.W. Gardner, *J. Agric. Food. Chem.*, **23**, 129 (1975)
- 7) W. Kem, H. Willersinn, *Makromol. Chem.*, **15**, 36 (1955)
- 8) L. Bateman, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 147 (1954)
- 9) K.B., Wiberg, R.J. Evans, *Tetrahedron*, **8**, 313 (1960)
- 10) N. Ikeda, K. Fukuzumi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 105 (1977)
- 11) G.H. Twigg, *Chem. Eng. Sci., Special. Suppl.*, **3**, 5 (1954)
- 12) E.N. Frankel et al., *Lipids*, **12**, 901 (1977)
- 13) E. Selke, E.N. Frankel, W.E. Neff, **13**, 511 (1978)
- 13) Bell et al., *Faraday Soc. Discuss*, **10**, 242 (1951)