

# フェニルアルキルアミン化合物の大豆油、綿実油に 対する酸化防止について

阿 部 捷 男

## Studies on the Antioxidant Activity of Soybean and Cottonseed Oils With Phenylalkylamine Compounds.

Katuo ABE

(昭和55年11月28日受理)

The antioxidant activity of benzylamine,  $\beta$ -phenylethylamine, 3-phenylpropylamine,  $\alpha$ -aminodiphenylmethane, D-(+)- $\alpha$ -phenylethylamine, triphenylmethylamine, *N*-methylbenzylamine, *N*-methylphenylethylamine, *N*-methylphenylpropylamine, *N*-ethylbenzylamine, *N*-propylbenzylamine, dibenzylamine, *N,N*-dimethylbenzylamine, *N,N*-diethylbenzylamine, *N,N*-dipropylbenzylamine, *N,N*-dimethylphenylethylamine, *N,N*-dimethylphenylpropylamine, tribenzylamine have been investigated for soybean and cottonseed oils.

AOM and weighing test were used the stability test on the autoxidation. The results obtained as follows:

1. The strength of antioxidative activity of phenylalkylprimaryamines was found to be in following order ; 3-phenylpropylamine,  $\beta$ -phenylethylamine, benzylamine, D-(+)- $\alpha$ -phenylethylamine,  $\alpha$ -aminodiphenylmethane.

2. The strength antioxidative activity of phenylalkylsecondaryamines was found to be in following order ; *N*-methylphenylpropylamine, *N*-methylphenylethylamine, *N*-methylbenzylamine, *N*-ethylbenzylamine, *N*-propylbenzylamine, dibenzylamine.

3. The antioxidative activity of phenylalkyltertiaryamines was not found.

油脂は酸素により酸化を受け、その酸化生成物により、着色、臭いの発生、栄養価の低下等色々の問題を引き起している。油脂の酸化を防止する目的で種々の化合物が試験されている。酸化防止剤の一種であるアミン化合物はラジカル連鎖禁止剤と言われている<sup>1)</sup>。

置換基にフェニル基を有するフェニルアルキルアミンはその毒性が強いので、実用試験の対称とはしにくい、大豆油、綿実油に対する酸化防止と構造の関連について検討したので報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 試料およびその調製

#### 1) 試 料 油

市販の大豆油、綿実油（日清製油株式会社）を用いた。その性状は大豆油の過酸化価値 (POV 0.3meq/Kg)、酸化 (0.05)、ケン化価 (185)、ヨウ素価 (130) であり、綿実油の過酸化価値 (POV 0.5meq/Kg) 酸化 (0.03)、ケン化価 (194)、ヨウ素価 (115) である。

#### 2) 試 薬

ベンジルアミン {PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> と略する},  $\beta$ -フェニルエチルアミン {Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}, 3-フェニルプロピルアミン {Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>},  $\alpha$ -アミノジフェニルメタン {(Ph)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>}, トリフェニルメチルアミン {(Ph)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>}, D-(+)- $\alpha$ -フェニルエチルアミン {PhCH(Me)NH<sub>2</sub>}, ジベンジルアミン {(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH}, トリベンジルアミン {(PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N}, *N*-メチルベンジルアミン {Ph

$\text{CH}_2\text{NHMe}$ },  $N,N$ -ジエチルベンジルアミンは  $\{\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Et})_2\}$  は東京化成工業株式会社,  $N$ ,  $N$ -ジメチルベンジルアミン  $\{\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Me})_2\}$  は和光純薬工業株式会社,  $N$ -メチルフェニルエチルアミン  $\{\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}\}$  は Aldrich Chemical company, Inc から購入した.  $N$ -エチルベンジルアミン<sup>2)</sup>  $\{\text{PhCH}_2\text{NHEt}\}$ ,  $N$ -プロピルベンジルアミン<sup>3)</sup>  $\{\text{PhCH}_2\text{NHPr}\}$ ,  $N$ -メチルフェニルプロピルアミン<sup>4)</sup>  $\{\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}\}$ ,  $N,N$ -ジプロピルベンジルアミン<sup>5)</sup>  $\{\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Pr})_2\}$ ,  $N,N$ -ジメチルフェニルエチルアミン<sup>6)</sup>  $\{\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})_2\}$ ,  $N,N$ -ジメチルフェニルプロピルアミン<sup>7)</sup>  $\{\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{Me})_2\}$  はそれぞれ文献より合成した.

## 2. 添加油の調製

1) フェニルアルキルアミン化合物を大豆油, 綿実油に  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  になるよう添加した. 酸化防止効果の認められた化合物について, 濃度を  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  から  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  まで種々かえて, 試験した.

2) 重量法試験は0.03%添加濃度で行なった.

## 3. 酸化防止性試験

### 1) AOM試験

2.の1)で調製した各添加油について, AOM ( $97.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , 2.3 ml/sec/本の割りに清浄空気を通気) 試験を行ない経時的に試料をとりだして POV を測定し, 酸化防止効果を比較した.

### 2) 重量法試験

2.の2)で調製した各添加油 ( $1 \pm 0.01\text{g}$ ) を内径 45 mm のフタ付ガラス製シャーレにひょう取する. これを恒温器より取り出し, デシケーター中に30分間放冷した後, 重量を測定し, 重量が約0.5%増加する日数を求めた<sup>8)</sup>.

## 実験結果と考察

### 1. フェニルアルキルプライマリーアミンによる酸化防止効果

2.の1)で調製したフェニルアルキルプライマリーアミンの各添加油について, AOM 試験で酸化防止効果を試験し, Table 1. 2 の結果を得た. 大豆油, 綿実油に対し, 試験した化合物で酸化

Table 1 Effect of phenylalkylprimaryamines on the oxidation of soybean oil by AOM test.

Autoxidation time (hr)	5	9	14	15
Compounds				
Control	1.5	38.5	90.1	108.0
$\text{PhCH}_2\text{NH}_2$	0.9	25.8	57.5	66.1
$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	0.8	26.2	57.4	65.1
$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	0.7	24.0	56.0	63.2
$(\text{Ph})_2\text{CHNH}_2$	1.0	26.2	57.5	67.6
$\text{PhCH}(\text{Me})\text{NH}_2$	0.8	27.1	57.9	67.3
$(\text{Ph})_3\text{CNH}_2$	1.5	38.5	92.0	109.0

Compound added  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ .

Values are peroxide value (meq/Kg)

Table 2 Effect of phenylalkylprimaryamines on the oxidation of cottonseed oil by AOM test.

Compounds	5	9	14	15
Control	1.7	29.3	72.1	84.1
PhCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.7	18.0	47.8	59.0
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.8	17.5	46.9	57.1
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.9	17.2	46.3	54.0
(Ph) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	0.8	18.0	48.0	72.4
PhCH(Me)NH <sub>2</sub>	0.9	18.5	49.0	74.2
(Ph) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	1.5	30.0	73.0	85.0

Compound added  $1 \times 10^{-3}M$ .

Values are peroxide value (meq/Kg)

防止効果の最も強かったのは Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, ついで Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, (Ph)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>, PhCH(Me)NH<sub>2</sub> 等である。(Ph)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>には酸化防止効果は認められなかった。

Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> > Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> > PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> の酸化防止効果は pKa<sup>9,10</sup> 10.20, 9.83, 9.35の値の順と一致した。Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> の水素供与性が一番大きく, ラジカル連鎖禁止剤としての作用が強いものと考えられる。

PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> > (Ph)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub> > (Ph)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> の酸化防止効果を示し, (Ph)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> にその効果が認められない事は側鎖にあるフェニル基の立体構造のため生成した大豆油, 綿実油のラジカルと反応出来ないためと考えられる。

## 2. フェニルアルキルセカンダリーアミンによる酸化防止効果

2.の1)で調製したフェニルアルキルセカンダリーアミンの各添加油について, AOM 試験で酸化防止効果を試験し, Table 3, 4 の結果を得た。大豆油, 綿実油に対し, 酸化防止効果の認められたのは Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHMe, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe, ついで PhCH<sub>2</sub>NHMe, PhCH<sub>2</sub>NHEt, PhCH<sub>2</sub>NHPr, (PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH であった。

PhCH<sub>2</sub>NHMe, PhCH<sub>2</sub>NHEt, PhCH<sub>2</sub>NHPr が同じ位の酸化防止効果を示した事とこれら化合物の pKa<sup>9,10</sup> 値が 9.58, 9.68, 9.62 とほぼ同じ値である事と一致した。pKa 値から考えると,

Table 3 Effect of phenylalkylsecondaryamines on the oxidation of soybean oil by AOM test.

Compounds	5	9	14	15
Control	1.5	38.5	90.1	108.0
PhCH <sub>2</sub> NHMe	1.0	24.5	72.0	82.5
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHMe	1.1	18.5	61.0	70.8
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHMe	1.2	17.5	60.9	70.9
PhCH <sub>2</sub> NHEt	1.0	17.5	72.1	81.5
PhCH <sub>2</sub> NHPr	1.1	24.1	73.0	83.0
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	1.1	24.0	72.0	81.0

Compound added  $1 \times 10^{-3}M$ .

Values are peroxide value (meq/Kg)

Table 4 Effect of phenylalkylsecondaryamines on the oxidation of cottonseed oil by AOM test.

Compounds \ Autoxidation time (hr)	5	9	14	15
Control	1.7	29.3	72.1	84.1
PhCH <sub>2</sub> NHMe	1.1	15.2	65.1	73.9
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHMe	1.2	14.0	63.0	67.1
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHMe	1.1	14.2	63.1	68.2
PhCH <sub>2</sub> NHEt	1.2	15.3	64.9	74.1
PhCH <sub>2</sub> NHPr	1.1	15.3	65.2	73.8
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	1.2	15.8	66.0	76.8

Compound added  $1 \times 10^{-3}M$ .  
Values are peroxide value (meq/Kg)

Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe<sup>10)</sup> は 10.14 であるから PhCH<sub>2</sub>NHMe > PhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe > Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> のように酸化防止効果を示すように考えられるが結果は反対になった。これは Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHMe, PhCH<sub>2</sub>NHMe が大豆油, 綿実油のラジカルを捕促した後, これら化合物がラジカルとなるが, このものが不安定であるためと考えられる。

Table 5 Effect of phenylalkyltertiaryamines on the oxidation of soybean oil by AOM test.

Compounds \ Autoxidation time (hr)	5	9	14	15
Control	1.5	38.5	90.1	108.0
PhCH <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.6	39.0	89.5	107.3
PhCH <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub>	1.5	38.5	88.5	107.5
PhCH <sub>2</sub> N(Pr) <sub>2</sub>	1.5	39.0	90.1	108.5
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.7	38.5	90.2	107.5
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.4	38.9	89.5	107.6
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	1.8	38.4	90.0	107.9

Compound added  $1 \times 10^{-3}M$ .  
Values are peroxide value (meq/Kg)

Table 6 Effect of phenylalkyltertiaryamines on the oxidation of cottonseed oil by AOM test.

Compounds \ Autoxidation time (hr)	5	9	14	15
Control	1.9	29.3	72.1	84.1
PhCH <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.8	28.9	72.4	84.2
PhCH <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub>	2.0	29.1	72.2	84.1
PhCH <sub>2</sub> N(Pr) <sub>2</sub>	2.2	28.9	72.1	84.3
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.9	29.0	72.2	84.0
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(Me) <sub>2</sub>	1.8	28.9	72.1	84.0
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	1.9	28.8	72.6	84.9

Compound added  $1 \times 10^{-3}M$ .  
Values are peroxide value (meq/Kg)

## 3. フェニルアルキルターシャリーアミンによる酸化防止効果

2.の1)で調製したフェニルターシャリーアミンの各添加油について, AOM試験で酸化防止効果を試験し, Table 5, 6の結果を得た. 大豆油, 綿実油に対し, 酸化防止効果を示さなかった. これら化合物はラジカル連鎖禁止剤としての作用を有しないものと考えられる.

## 4. フェニルアルキルアミン化合物の濃度による酸化防止効果

酸化防止効果の認められたフェニルアルキルアミン化合物を大豆油, 綿実油に  $1 \times 10^{-4}M$ ,  $5 \times 10^{-4}M$ ,  $1 \times 10^{-3}M$ ,  $5 \times 10^{-3}M$  と濃度を変えて添加し, AOM試験で酸化防止効果を試験し, Table 7, 8の結果を得た.  $1 \times 10^{-4}M$  と低濃度の場合は  $Ph(CH_2)_2NHMe$ ,  $Ph(CH_2)_3NHMe$  に酸化防止効果が認められた.  $5 \times 10^{-3}M$  の濃度においては  $Ph(CH_2)_3NH_2$  に酸化防止効果が強

Table 7 Comparison of stability of soybean oil added different amounts of phenylalkylamines (AOM test).

Compounds	Added amount (M)			
	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
Control	104.5	104.5	104.5	104.5
$PhCH_2NH_2$	88.4	71.2	65.8	55.2
$Ph(CH_2)_2NH_2$	86.6	71.1	64.0	54.6
$Ph(CH_2)_3NH_2$	84.5	69.2	62.8	45.5
$(Ph)_2CHNH_2$	96.5	80.8	72.0	62.5
$PhCH(Me)NH_2$	99.7	70.9	67.9	74.2
$PhCH_2NHMe$	80.1	74.0	62.2	65.4
$Ph(CH_2)_2NHMe$	82.6	72.7	63.3	47.4
$Ph(CH_2)_3NHMe$	83.0	71.5	61.5	48.5
$PhCH_2NHEt$	80.5	73.5	62.3	62.5
$PhCH_2NHPr$	81.2	74.1	63.0	63.5
$(PhCH_2)_2NH$	92.5	72.6	63.3	47.4

Values are peroxide value (meq/Kg), and POV was measured after 15 hours

Table 8 Effect of stability of cottonseed oil added different amounts of phenylalkylamines (AOM test).

Compounds	Added amount (M)			
	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
Control	87.3	87.3	87.3	87.3
$PhCH_2NH_2$	82.2	77.0	60.2	50.9
$Ph(CH_2)_2NH_2$	84.1	70.3	58.2	50.0
$Ph(CH_2)_3NH_2$	79.5	71.4	57.5	45.5
$(Ph)_2CHNH_2$	80.5	78.6	76.0	63.0
$PhCH(Me)NH_2$	76.4	72.4	72.0	65.4
$PhCH_2NHMe$	76.6	73.7	72.5	78.4
$Ph(CH_2)_2NHMe$	75.0	70.7	68.2	52.8
$Ph(CH_2)_3NHMe$	74.8	71.0	68.9	52.6
$PhCH_2NHEt$	75.1	72.5	74.0	77.0
$PhCH_2NHPr$	75.8	72.6	73.5	76.0
$(PhCH_2)_2NH_2$	78.9	76.3	74.8	66.1

Values are peroxide value (meq/Kg), and POV was measured after 15 hours

かった。PhCH<sub>2</sub>NHMe, PhCH<sub>2</sub>NHEt, PhCH<sub>2</sub>NHPr は  $1 \times 10^{-3}M$ ,  $5 \times 10^{-3}M$  とともにほぼ同じ防止効果を示した。これら化合物が大豆油, 綿実油のラジカルと反応した後生じたラジカル化合物が何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH は濃度を増すにしたがい酸化防止効果も増した。これは生じたラジカルの活性が低く, 再び連鎖反応をおこさないものと考えられる。

#### 5) 重量法試験によるフェニルアルキルアミン化合物の酸化防止効果

2.の2)で調製した各添加油について, 重量法試験を行ない, Table 9 の結果を得た。

Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> に酸化防止効果が認められた。

Table 9 Antioxidative effect of phenylalkylamines (Weighing method).

Antioxidant	Induction period (day)*	
	soybean oil	cottonseed oil
Control	15	18
PhCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	18	23
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	19	24
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	20	25
(Ph) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	16	19
PhCH(Me)NH <sub>2</sub>	17	21
(Ph) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	15	18
PhCH <sub>2</sub> NHMe	17	20
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHMe	17	20
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHMe	17	20
PhCH <sub>2</sub> NHEt	17	20
PhCH <sub>2</sub> NHPr	17	20
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	16	19
PhCH <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	14	15
PhCH <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub>	14	15
PhCH <sub>2</sub> N(Pr) <sub>2</sub>	14	15
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	14	17
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(Me) <sub>2</sub>	14	16
(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	15	15

Added amount was 0.03%

\* The induction period was shown as the time (day) required the weight increased about 0.5%

### 要 約

フェニルアルキルアミン化合物の大豆油, 綿実油に対する酸化防止効果について, AOM および重量法試験で検討した。

1) 試験した化合物では  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , ついで,  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{NHMe}$  等に酸化防止効果が認められた.

2) アルキル基で一置換した *N*-アルキルベンジルアミン化合物のアルキルの違いによる影響は認められなかった.

3) アルキル基で二置換した *N,N*-ジアルキルフェニルアルキルアミン化合物には酸化防止効果は認められなかった.

4) フェニルアルキルアミン化合物の窒素に結合している水素が酸化防止作用をした.

本研究の遂行にあたり、御協力頂きました甲藤桂子、三好三三生、三好真理、渡辺文恵諸嬢にお礼申し上げます。大豆油、綿実油を提供して下さいました日清製油株式会社にお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 猿渡健市, 西野 堯, 田端 豊: 酸化防止剤ハンドブック., 大成社, 12 (1976)
- 2) 3) Hans zaunschirm; *Ann.*, 245, 279
- 4) Carl Andree; *Ber.*, 35, 420 (1902)
- 5) J. V. Braun und R. Schwarz; *Ber.*, 35, 1281 (1902)
- 6) Icke, R. N and wisegarver, B; *Org. Syn.*, 25, 89 (1945)
- 7) Ludwig. Senfter und J. Tafel; *Ber.*, 35, 2309 (1902)
- 8) 梶本五郎, 堀川和夫, 太田正徳, 中山孝夫, 米山 智, 平野二郎, 湯木悦二, 藤原正雄, 千葉重明, 益山新六; 油化学, 25, 525 (1976)
- 9) M. M. Tuckerman, J. R. Mayer and F. C. Nachod; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 92 (1959)
- 10) R. A. Robinson and A. K. Kiang; *Trans. Faraday. Soc.*, 52, 327 (1956)

(高知女子大学栄養化学研究室)