

# フェノール及びポリフェノール類の 抗酸化能について

近畿職業能力開発大学校 登 成 健之介

Antioxidative Effect of Phenols and Polyphenols

Kennosuke TONARI

**要約** フェノール及びポリフェノール類の抗酸化能について、過酸化物価 (POV) の測定と分子軌道エネルギー (HOMO, LUMO) より得られる絶対的電気陰性度 ( $\chi$ )、絶対的ハードネス ( $\eta$ ) より検討した。その結果、抗酸化能の強いフェノールはオルト位、パラ位に置換基を有する化合物で、メタ位に置換基を有するものは効果がないことが判明した。このことは  $\chi$ 、 $\eta$  の昇順 (特に  $\eta$ ) とほぼ一致するものである。ポリフェノールについても同様の結果で、水酸基同士がオルト位、パラ位にあると抗酸化能を有するが、メタ位になると効果がなくなることが POV、 $\chi$ 、 $\eta$  のデータから支持されることが判った。

## 緒 言

インスタントラーメン、ポテトチップス等の油揚げ食品やナッツ類は古くなると油の変敗 (自動酸化) による特有の不快臭や着色を伴う。このような変敗現象は構成不飽和脂肪酸と酸素分子の付加反応により生じた過酸化物が分解、重合して生成するものとされている。<sup>(1)</sup>

これら不快臭や着色はもとより、栄養低下や毒性等は無視できない問題で、空気除去、光の遮断および抗酸化剤の添加等で品質保持が計られている。食品に用いる代表的な抗酸化剤にはトコフェロール (ビタミン E) やアスコルビン酸 (ビタミン C) および、その誘導体があるが、フェノール類の合成抗酸化剤としては、ブチレイテッドヒドロキシシランソール (BHA) やブチレイテッドヒドロキシトルエン (BHT) が幅広く知られている。

今回、これらフェノール類の抗酸化能について、各種置換フェノールとポリフェノール類をとりあげ、これらの抗酸化能を過酸化物価 (POV) の測定と分子軌道法より計算される最高被占軌道 (HOMO) エネルギー、最低空軌道 (LUMO) エネルギーおよび

これらから誘導されるパラメーター ( $\chi$ 、 $\eta$ ) より考察した。

## 実験

### 2 - 1) 供試検体

キシダ化学 (製) 特級試薬: オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2,6-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、チモール、BHT、BHA、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログルシノールの13種類を用いた。

### 2 - 2) 過酸化物価 (POV) の測定方法

オレイン酸 (キシダ化学 (製) 1級試薬) 15g をシャーレ (9 cm 径) にとり、各検体 1% エタノール溶液 0.3 ml を加え、よく混合する。(200 ppm)

これを 25 ℃、1 万ルクス照射下 (三洋電気 (製) 人工気象器) に各時間毎の POV を測定する。

各検体は経時時間毎にサンプリング (約 1 g 精秤) し、ヘキサン 5 ml、酢酸 10 ml を加え、溶解後、ヨウ化カリウム飽和溶液 1 ml を加え、栓をして 1 分間振とうし、5 分間暗所に放置する。その後、水 70 ml を

加え、デンブ指示薬を用いて、0.01N - チオ硫酸ナトリウムで滴定し、下式より POV を求める。

$$\text{POV (meq./Kg)} = f \times 0.01(S-B) \times 1000 / \text{試料 (g)}$$

$$= f \times (S-B) \times 10 / \text{試料 (g)}$$

f : 0.01N - チオ硫酸ナトリウムの力価  
 S : 試料添加時の滴定数 (ml)  
 B : ブランク時の滴定数 (ml)

2 - 3 ) コンピューターによる HOMO、LUMO 計算  
 コンピューター : CPU ( Intel Pentium )、BIOS  
 RAM: 4 MB、System RAM: 768MB で富士通 (株) より発売されている winMOPAC ( ver 2 ) プログラムで計算した。<sup>(2)</sup> 計算に用いたフェノール、ポリフェノール類の構造は EF, AM 1 ハミルトニアンで最適化した。

### 結果および考察

#### - 1 ) フェノール類の抗酸化能

各種フェノール類の添加によるオレイン酸の POV 変化を Fig. 1 に示す。BHA (1)、BHT (2) のような既存抗酸化剤の抗酸化効果は顕著であるが、チモール (3)、2,6-ジメチルフェノール (4)、2-エチルフェノール (7) にも効果があることが判る。また、パラクレゾール (5)、オルトクレゾール (6) は効果があるが、メタクレゾール (8) はブランクと大差なく、効果のないことが明白である。

各化合物の構造より、オルト位またはパラ位に置換基を有することがフェノール類の抗酸化能発揮に重要であり、水酸基が隣接置換基でブロックされるような構造が特に有効と考えられる。例えば、40時間後の POV を比べると、(1) < (2) < (3) < (4) < (5) < (7)

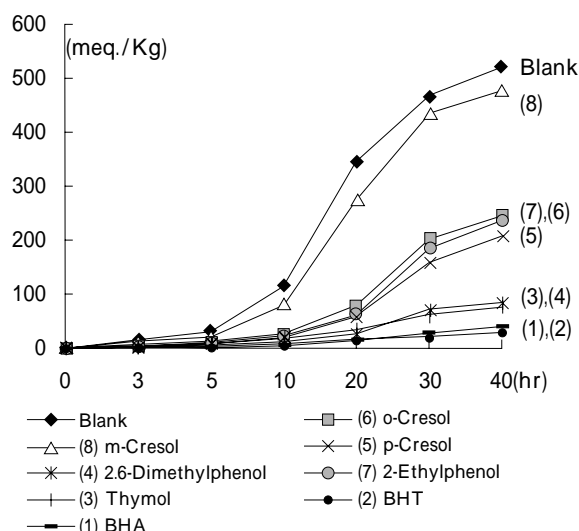


Fig. 1 POV of Oleic acid added with Phenols

(6) < (8) の順で、この順に効果がある。各化合物の水酸基におけるまわりの置換状態は (1) (2) いずれもオルト位に *t*-ブチル基を有し、(3) はイソプロピル基、(4) は各オルト位にメチル基、(5) はパラ位にメチル基、(7) はオルト位にエチル基、(6) は同位にメチル基、(8) はメタ位にメチル基を有しており、水酸基のオルト位に立体的に大きな基があると有効であることが判る。

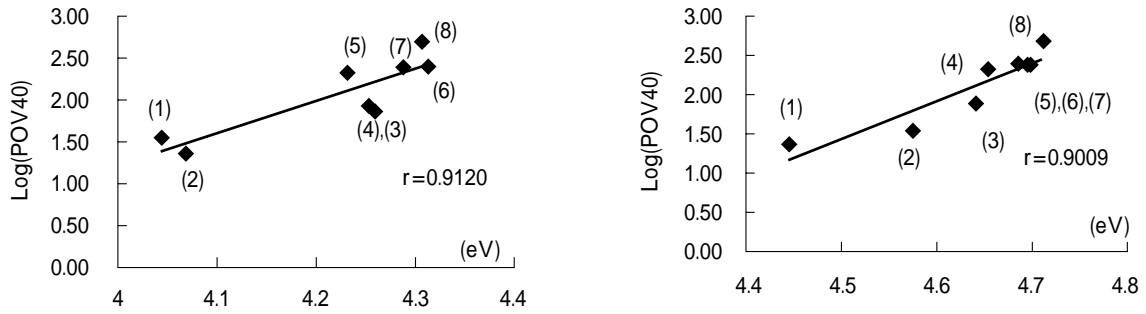
Table 1 には各フェノール類の HOMO、LUMO から導かれるパラメーター ( $\chi$ ,  $\eta$ ) および 30h、40h 照射後の POV を対数値で示した。

$\chi$  は絶対的電気陰性度と称されイオンになりやすいかどうかの指標で、 $-0.5(\text{HOMO} + \text{LUMO})$  で与えられる。 $\eta$  は絶対的ハードネスと呼ばれ、化合物を一般にハード、ソフトの酸と塩基に分類したときに、分子の電子密度変化に抵抗する強さに関連し、 $0.5(\text{LUMO} - \text{HOMO})$  で与えられるパラメーターである。<sup>(2)</sup>

Table 1 . The Values of  $\chi$ ,  $\eta$  and Log ( POV ) of Phenols

	HOMO	LUMO	$\chi$	$\eta$	log( POV30 )	log( POV40 )
( 1 ) BHA	- 8.5115	0.3755	4.0680	4.4435	1.18	1.36
( 2 ) BHT	- 8.6168	0.5276	4.0446	4.5722	1.35	1.53
( 3 ) Thymol	- 8.8950	0.3814	4.2568	4.6382	1.79	1.86
( 4 ) 2,6 Dimethylphenol	- 8.8925	0.3854	4.2536	4.6390	1.84	1.91
( 5 ) <i>p</i> Cresol	- 8.8815	0.4235	4.2290	4.6525	2.20	2.31
( 6 ) <i>o</i> Cresol	- 8.9962	0.3718	4.3122	4.6840	2.30	2.38
( 7 ) 2 Ethylphenol	- 8.9816	0.4074	4.2871	4.6945	2.26	2.37
( 8 ) <i>m</i> Cresol	- 9.0143	0.4020	4.3062	4.7082	2.64	2.68

HOMO, LUMO was calculated at EF, AM 1 level ( eV )  
 POV30 and POV40...POV after 30h and 40h, respectively



( 1 ) BHA ( 2 ) BHT ( 3 ) Thymol ( 4 ) 2,6-Dimethylphenol ( 5 ) *p*-Cresol ( 6 ) *o*-Cresol  
( 7 ) 2-Ethylphenol ( 8 ) *m*-Cresol

Fig 2 Relationship between  $\chi$ ,  $\eta$  and Log ( POV40 ) of Phenols

Table 2 Correlation Coefficients between Log ( POV ) and  $\chi$ ,  $\eta$  of Phenols

	Log ( POV30 )	Log ( POV40 )
$\chi$	0.8927	0.9120
$\eta$	0.9118	0.9009

POV 30 and POV40...POV after 30h and 40h, respectively

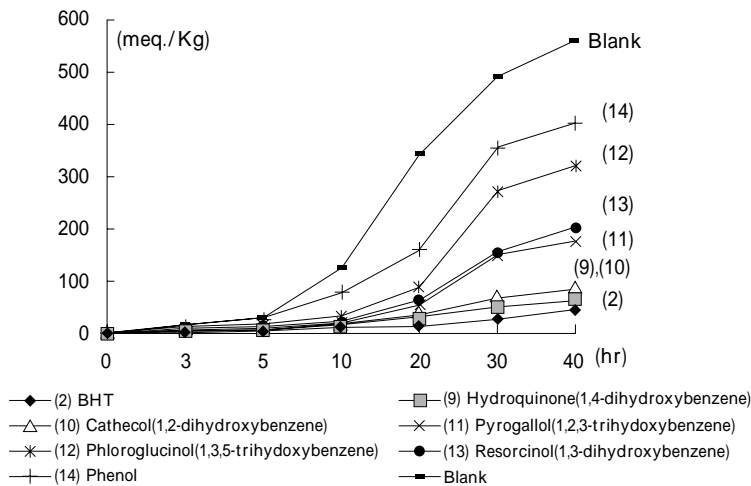


Fig 3 POV of Oleic acid added with Polyphenols

Table3 .The Values of HOMO,  $\chi$ ,  $\eta$  and Log ( POV ) of Polyphenols

	HOMO	LUMO	$\chi$	$\eta$	log( POV30 )	log( POV40 )
( 2 ) BHT	- 8.6168	0.5276	4.0446	4.5722	1.39	1.63
( 9 ) Hydroquinone( 1,4-dihydroxybenzene )	- 8.7225	0.2226	4.2500	4.4726	1.66	1.78
( 10 ) Cathecol( 1,2, dihydroxybenzene )	- 8.7959	0.2596	4.2682	4.5278	1.79	1.91
( 11 ) Pyrogallo( 1,2,3 trihydroxybenzene )	- 9.0654	0.1846	4.4404	4.6250	2.18	2.24
( 12 ) Phloroglucino( 1,3,5 trihydroxybenzene )	- 9.1573	0.2488	4.4543	4.7031	2.43	2.51
( 13 ) Resorcino( 1,3 dihydroxybenzene )	- 9.1269	0.3660	4.3805	4.7465	2.19	2.30
( 14 ) Phenol	- 9.1166	0.3987	4.3590	4.7577	2.55	2.60

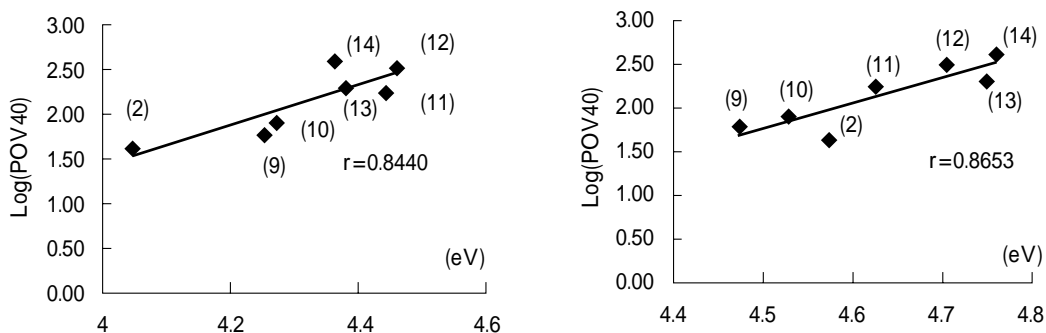
HOMO, LUMO was calculated at EF, AM 1 level ( eV )

POV30 and POV40...POV after 30h and 40h, respectively

Table 4 Correlation Coefficients between Log( POV ) and  $\chi$  ,  $\eta$  of Polyphenols

	Log ( POV30 )	Log ( POV40 )
$\chi$	0.8747	0.8440
$\eta$	0.8246	0.8653

POV 30 and POV 40...POV after 30h and 40h, respectively



( 2 ) BHT ( 9 ) Hydroquinone ( 10 ) Cathecol ( 11 ) Pyrogallol ( 12 ) Phloroglucinol ( 13 ) Resorcinol ( 14 ) Phenol

Fig 4 Relationship between  $\chi$  ,  $\eta$  and Log ( POV40 ) of Polyphenols

POV から予測される抗酸化能の強さは軌道エネルギーから誘導されるパラメーター ( $\chi$ ,  $\eta$  特に  $\eta$ ) の昇順位とほぼ一致することが判った。これは  $\chi$ ,  $\eta$  が小さいほど抗酸化能が強いことを示し、イオンになりやすく、電子密度が容易に変化する化合物は抗酸化能が強いことを示す。

30h、40h 後の POV の対数値とこれらパラメーターとの相関関係を Table 2 に示すが、この表からこれら軌道エネルギーより導かれるパラメーターと POV は強い相関があることが明白であり、Fig 2には40h 後の POV と  $\chi$ ,  $\eta$  の関係を示した。

$\chi$ ,  $\eta$  の昇順に抗酸化能が落ちることが明白である。

#### - 2 ) ポリフェノール類の抗酸化能

オレイン酸にポリフェノール類を添加した POV 変化を Fig 3 に示す。この場合、水酸基がオルトまたはパラ位あたる位置に存するハイドロキノン( 9 )、カテコール( 10 )、ピロガロール( 11 )は抗酸化能を示すが、メタ位にあたる位置に水酸基を有するフロログルシノール( 12 )、レゾルシノール( 13 )では抗酸化能が低下することが判明した。Table 3 に示す、30、40h 後の POV の対数値と対比すれば明らかのように、HOMO、LUMO から誘導される  $\chi$ ,  $\eta$  ( 特に  $\eta$  ) の昇順に抗酸化能が低下することも判明した。

Table 4 には  $\chi$ ,  $\eta$  と POV 対数値の相関性を示した。Fig 4には40h 後の POV と  $\chi$ ,  $\eta$  との相関図を示した。フェノール類と比べ相関性はやや小さくなる

が、傾向は同じで、オルト位、パラ位に水酸基を有するポリフェノールが抗酸化性に効果があることが判った。

#### 総括

- 1 . オルト位およびパラ位に置換基を有するフェノールおよびオルト位、パラ位に水酸基を有するポリフェノールは抗酸化能を有する。
- 2 . POV で示される抗酸化能の強さは HOMO、LUMO から誘導される  $\chi$ ,  $\eta$  と強く相関し、 $\eta$  の昇順と POV がよく一致する。
- 3 . 既存抗酸化剤の  $\chi$ ,  $\eta$  と対比する事により、その化合物の抗酸化能を予測できる。

#### 謝辞

本研究にご協力をいただきました卒業生の田淵悦子さん、野原清子さん、松本裕之君、満谷有希子さんに深謝いたします。

#### [ 参考文献 ]

- ( 1 ) 榎田寿恵、辻美保子、豊沢功、中川昌平、宮川金二郎、食品化学、1990年第八刷(化学同人) p28 - 30
- ( 2 ) Kennosuke TONARI and Keiichiro Sameshima Antibacterial Activity of 3 - Methylcyclopentanone Derivatives in Relation to Methylenomycins, *J.Jpn.Oil Chem.Soc.*, 49( 6 ) 585 - 590( 2000 )