不飽和脂肪酸の異性化に関する研究 (第 4 報)

リノール酸メチルの熱変化に伴う酸素の影響

永 野 義 彰*・田 中 武 英*

Studies on the Isomerization of Unsaturated Fatty Acids. IV.

An Effect of Oxygen for Thermal Change of Methyl Linoleate

Yoshiaki NAGANO and Takehide TANAKA

Abstract

It was known that unsaturated fatty acids were very sensitive to oxygen, but little studies on the thermal isomerization were made. We investigated the effect of thermal change of methyl-linoleate.

The isomerization was conducted by passing nitrogen containing 1, 5 and 10 vol% of oxygen into pure cis methyl-linoleate at the rate of 3 l/hr at 100 and 200°C. The obtained results are summarized as follows:

- 1) In the presence of oxygen, cis methyl-linoleate isomerizes rapidly, even at low temperature, to trans-trans conjugated or trans non-conjugated one.
- 2) The increase of oxygen content is only effective to increase the speed of isomerization.
- 3) At the first stage of isomerization, the yield of trans-trans conjugated isomer is almost independent of the oxygen content. This can be explained by the assumption that oxygen is consumed by the polymerization or oxidation reactions (such as to $-\text{OH}$, $-\text{OOH}$ or $=\text{CO}$).
- 4) The formation of trans-trans conjugated isomer reaches to the equilibrium concentration of about 12%. This may due to either the polymerization of the resulting conjugated isomer, or its isomerization to the thermal stable trans non-conjugated isomer.
- 5) Although Lundberg reported the formation of cis-trans conjugated isomer in the oxidation of methyl-linoleate, only trans-trans isomer was found in our experiment.

I. 緒 言

著者らはこれまでに不飽和脂肪酸の二重結合の、酸素がないふんいきでの熱変化を検討し二、三の結果を得たが、酸素が存在する場合には反応が非常に複雑となる。一般に不飽和脂肪酸は常温においても酸素の影響を受けやすく、取り扱い中わずかな空気との接触でかなりすみやかに共役ジエンを生成するといわれている。

この共役ジエン生成因子の一つとしての酸素の影響については、Mitchell¹⁾, Kraybill²⁾, あるいはLundberg³⁾らによって研究され、さらにO'Connor⁴⁾はリノール酸蒸留過程に際し酸素が存在すれば、共役トリエン、テトラエンの生成は避けられないと述べている。

位置異性体に対する酸素の影響については Meyers⁵⁾の報告によると、共役型の α -エリオステアリン酸は非共役リノレン酸の約5倍の速さで酸化され、また幾何異性体に対してはWright⁶⁾の報告によると一般にシス

型の方がトランス型より酸化を受けやすいということである。しかしこれらの報告はいずれも酸化に伴う生成異性体についてはあまり検討されていない。

また酸化に伴う酸素の吸収について、Ricciuti⁷⁾はポーログラフを用い、酸素はことごとく $-\text{OOH}$ 基の生成に消費されるとしており、他方Williamson⁸⁾, Chang⁹⁾らは $-\text{O}-$ 結合で連結された2量体の生成を認め、またBawn¹⁰⁾は生成する $-\text{OOH}$ 基が分解して $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-$ 結合を持つ重合体に変化すると報告している。

つぎに $-\text{OOH}$ 基が生ずる位置についての研究では高温で二重結合への付加が優先するとするShellon¹¹⁾の説があり、この説を支持するSutton¹²⁾に従えば $(-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-)$ の場合9か13の位置であって11の位置ではないとしている。これに対してPrivett¹³⁾, Kham¹⁴⁾のように逆に11の位置に付くという報告もある。この $-\text{OOH}$ 基の生成位置が異なればおそらく二重結合に付く水素の幾何的配位は違ってくるであろう。

しかしこれらの報告も酸化と二重結合の異性化との関係を結びつけるには至っていない。

* 九州大学工学部応用化学教室(福岡市箱崎町)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University

そこで著者らはこれら疑問を解明するために酸素の存在下におけるリノール酸メチルの熱変化について二、三の検討を行なった。

II. 実験と考察

試料にはヒマワリ種子から抽出した新鮮なヒマワリ油を常法のようにメチルエステルとし、既報¹³⁾に従って尿素法と低温結晶法を併用して分離した高純度のシス型非共役リノール酸メチルを使用した。その性状を表-1に示す。

表-1

A.V.	S.V.	I.V.	ジエン(%)	トリエン(%)	n_D^{20}
0	190.5	170.6	0.4	0	1.4665

実験方法は試料の一定量を 100°C, 200°C の恒温蒸気浴中に保ち、酸素含量 1, 5, 10 vol % の異なった窒素を 3 l/hr の速度で試料のかきまぜをかねて吹き込み、一定時間ごとに試料を取り出し UV, IR の測定を行なった。

その結果を図-1~7 に示す。(IR 図は 200°C の場合のみを示す。)

図-1 酸素 1%, 200°C の熱変化

得られた IR 図を観察すると、酸素が存在する場合も熱だけの影響の場合と同じく、シス型非共役リノール酸メチルから生成される異性体は、トランス-トランス型共役体とトランス型非共役異性体の 2 種である。

酸素濃度と加温温度を変化させたいずれの場合も、生成する 2 種の異性体は加熱時間とともに増加してゆく。

温度 100°C の場合はトランス-トランス型共役異性体の方がトランス型非共役異性体の生成量よりやや多く、

図-2 酸素 5%, 200°C の熱変化

図-3 酸素 10%, 200°C の熱変化

200°C の場合は逆の傾向を示し、後者の生成量のはるかに多い。

共役異性体の生成量は酸素濃度にかかわらず、初期熱変化の段階ではほとんど差がない、そのあとは酸素濃度が高いほど生成量は増加してゆくが、その量は必ずしも酸素濃度に比例的ではない。これは重合あるいは化学反応による -OOH, -OH, =CO 基などへ酸素が消費されるためであろう。

また図-4 に示すように温度 100°C, 酸素濃度 10% の場合、4 hr から共役異性体の生成量は約 12% 付近で曲

図-4 100°C における熱変化
トランス-トランス型共役異性体の生成量

図-5 200°C における熱変化
トランス-トランス型共役異性体の生成量

図-6 100°C における熱変化
トランス型非共役異性体の生成量

線が平になってくる。温度 200°C の場合も図-5 に示すように酸素濃度に影響がなく約 12% 付近まで増加し、5% では 3 hr, 10% では 2 hr ところで最高に達し、以後わずかに減少してゆくのが認められる。

ここにみられるトランス-トランス型共役異性体の減少ははなはだ興味あることで、酸素ならびに熱による重合のために減少するか、あるいはトランス型非共役異性体へさらに変化するものと推定される。

そこで酸素濃度 5%, 温度 200°C, 4 hr 加熱し、単量体を減圧蒸留で回収したトランス-トランス型共役異性体の含量が大体最高値に近い 12.11%, トランス型非

図-7 200°C における熱変化
トランス型非共役異性体の生成量

図-8 混合異性体の熱変化

共役異性体 9.38% の試料を、窒素とともに封管に封じ、温度 200°C, 300°C における熱変化を検討した。その結果を図-8 に示す。

図-8, にみられるようにトランス-トランス型共役異性体は少しずつ減少し、トランス型非共役異性体は著しく増加し、温度が高いほどその傾向は強く現われる。

これらのことからトランス-トランス型共役異性体は熱の影響でトランス型非共役異性体へ変化する傾向がうかがわれるが明確な結果は純粋なトランス-トランス型共役異性体の熱変化を検討しないと明らかでない、これは次報にゆずることとする。

不飽和脂肪酸の酸化に関する多くの報告よりも、希薄な酸素と低い温度条件下でできるだけ重合を避け、酸素

の影響の初期段階を追跡したが、共役異性体の生成量は熱のみの影響によるよりはるかに多い。このことは Powers ら¹⁶⁾が酸化の初期に共役ジエンが多く生成することを認めているのと同様な傾向である。

酸化の進行に従って生成する異性体は、酸化を受けやすいシス型異性体が次第にトランス型共役体に変化し、それは逐次トランス型非共役体に移行する傾向が認められた。すなわち含酸素基が付加した単量体あるいは生成する重合生成体に残る二重結合は、いずれの場合も非共役トランス型をとることを知った。

吸収酸素の追跡は 2.7~2.8 μ 付近にみられる -OH 基の特性吸収帯に、酸素量が多いほど、加熱時間が長いほど、新しい吸収が増加しわずかに長波長側に移動してゆくのが認められる。しかし IR 図では -OH, -OOH 基の区別は明確ではないようである。そのほかカルボニル、エーテル、エポキシドの特性吸収帯にも新しい吸収が認められ、異性化の機構を明らかにするためには、これらに対する検討を今後十分に行なってゆかねばならないと考える。

III. 総 括

(1) シス型非共役リノール酸メチルの熱変化は酸素が存在すると低温でも非常に促進される。

(2) 生成する異性体は熱のみの場合と同じく、トランス-トランス型共役体とトランス型非共役体の2種であり、前者はだいたい 12% 付近で最高値に達する。

(3) 酸素濃度の影響は異性化の速度を速めるのに効果があるだけである。

(4) 酸素が存在する熱変化においても、最終異性体はトランス型非共役体であり、Lundberg ら³⁾の認めるシス-トランス型共役異性体の生成は認められなかった。

なお本研究に御協力いただいた福島政春氏に謹んで感謝の意を表する。
(昭和 35 年 9 月 2 日受理)

文 献

- 1) J.H. Mitchell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 988 (1942)
- 2) H.R. Kraybill, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 1 (1943)
- 3) W.O. Lundberg *et al.*, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **28**, 313 (1951)
- 4) R.T. O'Connor *et al.*, *Oil and Soap*, **23**, 5 (1949)
- 5) J.E. Meyers *et al.*, *ibid.*, **18**, 107 (1941)
- 6) G.E. Wright *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 256 (1956)
- 7) C. Ricciuti *et al.*, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **31**, 456 (1954)
- 8) L. Williamson, *J. Oil & Colour Chemist's Assoc.*, **34** (No. 369), 119 (1951)
- 9) S.S. Chang *et al.*, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **30**, 403 (1953)
- 10) C.E.H. Bawn, *J. Oil & Colour Chemist's Assoc.*, **36** (No. 318), 443 (1953)
- 11) J.H. Skellon *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **138**, 1433 (1950)
- 12) D.A. Sutton, *Chem. & Ind.*, 667 (1953)
- 13) O.S. Privett *et al.*, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, **30**, 61 (1953)
- 14) N.K. Kham *et al.*, *ibid.*, **31**, 460 (1954)
- 15) 田中, 永野, 本誌, **9**, 604 (1960)
- 16) P.O. Powers *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 304 (1949)

電 帯 防 止 剤 の 研 究 (第2報)**

長鎖アミンより誘導される各種陽イオンのテリレン 繊維に対する効果について

高橋 越民*・西川 貞道*・越村 雅充*・古場 重喜*

Studies on the Antistatic Agents. II.

Antistatic Properties of Cationic Surfactants derived from Long
Chain Amines on Terrylen Fabric

Koshitami TAKAHASHI, Sadamichi NISHIKAWA,
Masamitsu KOSHIMURA and Shigeki Koba

Abstract

In the preveous report, the relation between the chemical structure of some anionic surfactants and their antistatic capacities was studied. In this report, the relation between the chemical structure of cationic surfactants derived from long chain amines (primary, secondary, tertiary amine salts and

* 日本油脂株式会社油脂研究所 (尼崎市大浜町 1-56)
Nippon Oils & Fats Co., Ltd.

** 第1報につぎの副題をつける。代表的 各イオン界面活性剤の帯電防止能ならびに陰イオン界面活性剤の帯電防止能について