脂質の屈折率, 粘度, 重量変化, ヨウ素価, 過酸化物質, 酸価などの変化も示した。

この研究は著者が, 米国イリノイ大学で行なった post doctorate work である。昭和 33 年 11 月 5 日, 名古屋, 日化会, 日本油化学協会共催油脂討論会に一部を講演。

(昭和 35 年 6 月 1 日受理)

文 献

- 1) R.T. O'Connor, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 1 (1956)
- 2) D. Swern, J.E. Coleman, H.B. Knight, C. Ricciuti, C.O. Willits, C.R. Eddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3135 (1953)
- 3) S.A. Harrison, D.H. Wheeler, *ibid.*, **76**, 2379 (1954)
- 4) J.E. Jackson, R.F. Paschke, W. Tolberg, H.M. Boyd, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)
- 5) J.R. Chipault, J.M. Hawkins, *ibid.*, **36**, 535 (1959)
- 6) D.H. Wheeler, R.W. Riemenschneider, *Oil and Soap*, **16**, 207 (1939)
- 7) J.B. Brown, J. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 54 (1938)
- 8) T.H. Mehta, S.A. Sharma, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 38 (1956)
- 9) L. Hartman, *ibid.*, **34**, 129 (1957)
- 10) O.S. Privett, W.O. Lundberg, N.A. Khan, W.E. Tolberg, D.H. Wheeler, *ibid.*, **30**, 61 (1953)

不飽和脂肪酸の異性化に関する研究 (第 5 報)

リノール酸メチル純粋異性体の熱変化について

永 野 義 彰*・田 中 武 英*

Studies on the Isomerization of Unsaturated Fatty Acids. V.

On the Thermal Change of Pure Methyl-Linoleate Isomers

Yoshiaki NAGANO and Takehide TANAKA

Abstract

In the previous report, the thermal change of methyl cis-linoleate and methyl cis-linolenate were investigated, and it was found that trans-trans conjugated isomer and cis-trans conjugated isomer were obtained respectively in the first stage and that the product accumulated in the final stage was trans non-conjugated isomer in both cases.

In this report, the process of isomerization was investigated quantitatively by the ultraviolet and infrared absorption spectrometric methods. The thermal change of four pure isomers of methyl linoleate, —cis non-conjugated, cis-trans conjugated, trans-trans conjugated and trans non-conjugated isomers—, was carried out.

The obtained results are summarized as follows :

- 1) From cis non-conjugated isomer, little amount of trans-trans conjugated isomer and finally trans non-conjugated one was resulted.
- 2) Cis-trans conjugated one rapidly isomerizes to trans-trans conjugated one until it accumulates about 57%, and the latter isomerizes to trans non-conjugated one gradually.
- 3) Trans-trans conjugated one slowly isomerizes to trans non-conjugated one.
- 4) Trans non-conjugated one does not change to any other isomers.

In all cases, it was proved that trans non-conjugated isomer was accumulated in the thermal change. However, in the thermal change, the dimerization was also found simultaneously. In case of change of trans non-conjugated one at 300°C for 5 hr, the amount of dimer was about 25%.

I. 緒 言

著者らは今までに酸素をできるだけとった状態のもと

* 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

で, シス型非共役リノール酸, リノレン酸メチルの熱異性化を検討してきた。その結果中間生成体, あるいは副成する異性体は異なるが, いずれの場合も最終的に蓄積してくる異性体はトランス型非共役異性体であることを明らかにした¹⁾。

それらの生成過程をさらに明確にするため, 本報では

リノール酸メチルにつき 4 種の純粋異性体, すなわち シス型非共役, シス-トランス型共役, トランス-トランス型共役, トランス型非共役体をそれぞれ加熱して, その過程を紫外線吸収スペクトル (以下 UV と略), 赤外線吸収スペクトル (以下 IR と略す) を用い検討した結果について述べる。

II. 実験と考察

試料として使用した 4 種の純粋異性体は第 3 報に記した方法でそれぞれ製造したものである。

加熱の方法は既報に準じ 300°C のグリセリン蒸気浴中に試料を窒素とともに封入した小封管を懸垂し, 1 hr から 5 hr まで加熱し, 一定時間ごとに取り出した。

A. 純シス型非共役リノール酸メチルの熱変化

熱変化による異性体の生成過程を IR から観察すると, 生成する異性体は少量のトランス-トランス型共役体 (10.12 μ) と, トランス型非共役体 (10.33 μ) であり, それらの増加に伴い, シス型非共役体 (10.95 μ) は

図-1 シス型非共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

図-2 シス型非共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

減少してくる (図-1)。また IR 定量の結果は 図-2 に示す。

文中各異性体あとの () 中はそれぞれの特定吸収帯の波長を示す。

B. 純シス-トランス型共役リノール酸メチルの熱変化

熱変化による異性体の生成過程を IR 図の観察から検討すると, 図-3 に見られるように, シス-トランス型共役体 (10.18 μ と 10.54 μ doublet) の減少度はかなり急速であり, これに伴いトランス-トランス型共役体 (10.12 μ) は著しく増加している。しかし 2 hr を頂点として再び減少の傾向を示してくる。一方トランス型非共役体 (10.33 μ) の生成量は加熱の時間とともに増加しやがて他の異性体よりはるかに多くなってゆくことがわかる。これらの定量結果を図-4 に示す。

図-3 シス-トランス型共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

図-4 シス-トランス型共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

C. 純トランス-トランス型共役リノール酸メチルの熱変化

熱変化による異性体の生成過程を IR 図から観察す

ると、新しく生成される異性体はトランス型非共役異性体 ($10.33\ \mu$) のみで、その生成量はトランス-トランス型共役体 ($10.12\ \mu$) の緩慢な減少に従って次第に増加してゆく (図-5)。それらの定量結果は 図-6 に示す。

図-5 トランス-トランス型リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

図-6 トランス-トランス型共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

D. 純トランス型非共役リノール酸メチルの熱変化

熱変化の結果 (図-7) に示すように、IR の観察には全然新しい異性体の生成は認められなかった。すなわちトランス型非共役体を熱異性化しても他の異性体には異性化されないことがわかった。しかしここで注目せねばならないことは $10.33\ \mu$ の鋭い吸収は、異性化の時間に比例して、左右にいくぶん広がりを示してくると同時に、 $10.33\ \mu$ を頂点とするトランス非共役体の吸収が次第に減少して行くことである。この原因として二重結合の減少が考えられるが、これが重合、分解あるいは環化によるか明確でない。これを検討するためにつぎの試みを行った。

二重結合の減少度合の測定はこの場合単一吸収である

図-7 トランス型非共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

表-1 トランス型非共役リノール酸メチルの熱変化 (300°C)

加熱時間 (hr)	プランメー ターの読み	面積比 (%)	ヨウ素価 (ウィイス)	平均 分子量	2量体 (%)
0	223	100	171.0	294.41	0
1	206 (202.6)	90.69	160.3	313.56	6.42
2	191 (190.4)	85.40	150.9	330.28	12.47
3	179 (178.8)	80.20	141.9	343.88	17.64
4	161.5 (161.3)	72.34	136.3	354.62	20.95
5	147.5 (143.3)	64.27	129.5	366.75	24.79

から、特定吸収帯の面積比の算出によって可能である。その結果は 表-1 のようである。

第一列はプランメーターの読みで () 内は試料濃度から補正した値で、これから面積比を求めると、300°C、5 hr の熱異性化で約 64% に減少していることがわかる。またそれぞれの平均分子量を氷点降下法 (溶媒ベンゼン) によって求めると次第に増加しており、ヨウ素価は減少して行く。

加熱時間の経過に伴う試料の変色は肉眼的にはほとんど認められず、イニシエーターとしての酸素がない封管内の処理であるから、この二重結合の減少は分解に起因するとはほとんど考えにくく、またエステル 1 分子での環化も起こりにくいであろう。

妥当な考えは Diels-Alder 型反応で想定される 2 量体の生成と仮定するのが都合がよい。二重結合の減少が 2 量体の生成のみに起因すると考え、平均分子量の増加率から 2 量体の含量を算出すると、300°C、5 hr の熱異性化では 25% に達している。

面積の減少率と 2 量体含量との関係は 2 量体を単離し、その IR 図を検討せねば説明はむづかしい。すなわち 2 量体に残る二重結合は IR 図から見て単独トランス型をとっていることは明らかである。したがって

10.33 μ によるトランス型非共役体の IR 定量は、この 2 量体の持つ単独トランス型二重結合を同時に測定していることになるから、2 量体の 10.33 μ における吸光係数を求めなければ正確ではない。

リノール酸の 2 量体生成については Williamson²⁾, Chang ら³⁾はリノール酸エステルの酸化生成物中に、また Clingman ら⁴⁾, O'Neill⁵⁾はリノール酸メチルの酸化重合物中に認めているが、いずれも酸素の存在下の研究であり、熱のみの処理では検討されていないようである。

以上の結果からトランス型非共役リノール酸メチルを熱処理するとかなり 2 量体が副成されることを知ったが、Scheiber⁶⁾ は 2 量体の生成は非共役体がまず共役化され、その 2 分子間の Diels-Alder 付加によるものとしているのに対し、熱変化の過程に共役ジエンを認めなかったもので、共役化を経ずしても酸素がなければ 2 量化が起こる結果を得た。したがって他の異性体の熱変化の場合も 2 量体が生成されることを確かめなければならない。そこでトランス-トランス型共役リノール酸メチル (10.12 μ) の場合を検討してみると、この際生成するトランス型非共役体 (10.33 μ) の特定吸収帯はお互いに近接しているため、単独での定量は正確を期しにくく、近似的方法として二つの吸収帯の面積を一緒に測定した。

その結果は表-2 に示すように面積比はやはり相当に減少していることがわかる。またそれぞれの平均分子量も増加しており、その増加の度合は、トランス型非共役体のそれと比較した場合、図-8 のように 2 量体の生成量はやや多い傾向を示している。

表-2 トランス-トランス型共役リノール酸
メチルの熱変化 (300°C)

加熱時間 (hr)	プランメー ターの読み	面積比(%) (濃度補正)	平均分子量	2 量 体 (%)
0	185	100	294.41	0
1	161	88.70	336.62	14.34
2	157	84.86	364.28	23.73
3	153	82.70	374.32	27.14
4	148	80.00	377.81	28.33
5	141	75.60	383.22	30.16

他の異性体の熱変化においても 2 量体が生成されることはほぼ確実と考えるべきであり、同時に熱変化 IR 定量結果のすべてに、2 量体生成量を考慮した補正を加える必要が生じてきた。しかし多成分になると IR 定量を困難にする。また単量体と 2 量体の分別蒸留もよほど高真空でなくては、すでに指摘¹⁾したように蒸留温度における異性化の恐れがある。さらに共役ジエンが共存する場合ウィイス法によるヨウ素価も正確を期しにくいので、この検討はあとにゆずることにした。

III. 総 括

リノール酸メチルの純粋な 4 種の異性体を 300°C で熱

図-8 熱変化に伴う平均分子量の増加

処理した結果

A) シス型非共役異性体は少量の共役トランス-トランス型異性体を生成し、次第にトランス型非共役異性体へ異性化してゆく。

B) シス-トランス型共役異性体はすみやかにトランス-トランス型共役異性体に変化するが、約 57% 付近を頂点として再び減少し、トランス型非共役異性体へ異性化する。Wheller ら⁷⁾ は本異性体を熱重合させたのち、回収した単量体中にトランス-トランス型共役体を認めていないが、熱異性化の初期段階を見落していると考えられる。

C) トランス-トランス型共役異性体はゆるやかにトランス型非共役異性体へ異性化する。

D) トランス型非共役異性体からは他の異性体は生成しない。

E) シス型非共役、トランス-トランス型共役、トランス型非共役異性体から、シス-トランス型共役異性体は生成されない。いずれの場合もトランス型非共役体が次第に増加蓄積されてゆくことを定量的に再確認した。

F) 熱変化の過程で 2 量体の生成を確認し、トランス型非共役異性体の場合、その生成量は 300°C, 5 hr で約 25% に達することを知った。

G) 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よりやや多くの 2 量体を生成することを認めた。

なお本研究に御協力いただいた 斎藤寅之助氏に 謹んで感謝の意を表す。
(昭和 35 年 9 月 2 日受理)

文 献

- 1) 永野, 田中, 本誌, 9, 28 (1960)
- 2) L. Williamson, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, 34 (No. 369), 119 (1951)
- 3) S.S. Chang *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 403 (1953)

- 4) A.L. Clingman *et al.*, *ibid.*, **30**, 53 (1953)
 5) L.A. O'Neill, *Chemistry and Industry*, 384 (1954)

- 6) H. Scheiber, *Fette u. Seifen*, **43**, 103 (1936)
 7) D.H. Wheller *et al.*, *Oil and Soap*, **23**, 88 (1946)

銅・クロム・マンガン酸化物触媒の性能に 関する研究 (第4報)

銅・クロム・マンガン酸化物触媒の再生法について

工 静 男*・橋 本 利 夫*

Studies on the Activity and Selectivity of the Copper- Chromium-Manganese Oxide Catalysts. IV.

Study on the Revivification of the Used Copper- Chromium-Manganese Oxide Catalysts

Shizuo TAKUMI and Toshio HASHIMOTO

Abstract

Natural fatty oils contain a number of minor components which act as catalyst poison. These are phosphatides, oxidized glyceride, proteins and unidentified gummy material. The poisoning effect is reversible, the catalyst can be reactivated.

X-ray diffraction data from the copper-chromium-manganese oxide catalyst which had been used in the hydrogenation of unsaturated fatty oils showed cupric oxide largely reduced to metallic copper, whereas cupric chromite combined manganese oxide, the true catalyst, has not been reduced to cuprous chromite.

Authors have succeeded in reviving the spent catalyst by removing the poisons adsorbed on the surface of the catalyst, namely by the "wet oxidizing methods". The activity and selectivity of revived catalyst for hydrogenation of unsaturated fatty oils were found to be the same order which would be used as well the fresh unpoisoned catalyst.

I. ま え が き

従来、ニッケル触媒を用いて不飽和脂肪油の選択水添を行なう場合、常に新触媒が使用されている。なんとすれば、触媒の反覆使用は、不飽和脂肪油中に含有する触媒毒およびその他の原因により、触媒の活性および選択性が低下されるからである。不飽和脂肪油中に含有する触媒毒として一般に知られているものは、ホスファチド¹⁾、脂肪油の酸化物²⁾、タンパク質、類似タンパク質、成分不明のゴム質物などが知られている。そのほかニッケル触媒に対するイオウの毒作用は古くより知られ、不飽和脂肪油を水添試料とする場合、不飽和結合に対する

触媒の活性、選択性を著しく低下させるのみならず³⁾、水素化脂肪油中に異状に多量のオレイン酸トランス型異性体を生成させることが知られている⁴⁾。

反覆使用触媒の活性および選択性の低下のその他の原因としては、触媒の使用条件により、触媒物質が変化したりまた結晶の生長による触媒の表面積の減少などがある。

以上の諸原因により、活性、選択性の低下したニッケル触媒は、工業的には通常、硫酸、硝酸などで処理してニッケル塩として回収し、ニッケル触媒製造原料として反覆使用されている。

銅・クロム酸化物触媒の触媒毒に関する報告はまれであるが、活性の低下した Adkins 触媒中の金属酸化物の形態変化に関する Stroupe⁵⁾ の報告がある。Stroupe

* 日揮化学株式会社 (東京都千代田区大手町) Nikki Chemical Co.