文 献

403 (1958)

1) 本誌に投稿中 (昭和 35 年度日本化学会年會に発表)

3) 本誌に投稿中 (昭和 34 年 11 月油脂討論會で発表)

2) E.I. Valko, G.C. Tessoro, *Am. Dyest Rept.*, **47**,

不飽和脂肪酸の異性化に関する研究(第 6 報)

リシノール酸メチルの脱水に伴う二重結合の変化

永 野 義 彰*・田 中 武 英*

Studies on the Isomerization of Unsaturated Fatty Acids. VI.

Change of Double Bond during the Dehydration of Methyl Ricinoleate

Yoshiaki NAGANO and Takehide TANAKA

Abstract

Dehydration of ricinoleic acid, a main constituent of castor oil, has long been investigated in order to increase double bond for use as drying oil. The dehydrated products were reported to be a mixture of various isomers, of which only the properties of final products have been majorly investigated.

Authors studied the change of double bond structure during dehydration with catalysts by using the ultraviolet and infrared absorption spectrophotometry. The results can be summerized as follows;

1) The same isomers were found in each sample, but their relative amounts were different by the type of catalyst.

2) Dehydration occurred both at C_{11-12} and C_{12-13} position, and it was confirmed that the cis-trans conjugated isomer resulted from the dehydration at C_{11-12} position, were isomerized at the dehydration temperature to trans-trans conjugated and trans isolated one.

3) The dimer was also formed, as the dehydration proceeded, and was separated by vacuum distillation (0.2 mmHg at 141~143°C). The diene content of the monomer thus obtained was found to be 21~34%.

4) The thermal isomerization of the monomer was carried out and it's behaviour was investigated. It was found that the amount of trans-trans conjugated isomer reached to equilibrium at about 12% of trans isolated isomer in the recovered monomer after the thermal isomerization. The same result had been obtained about pure methyl linoleate in our previous papers.

緒 言

リシノール酸を主成分とするヒマシ油を脱水して、二重結合を増しリノール酸型にして、乾性油に応用する試みは Scheiber¹⁾ の研究以来、盛んに行なわれてきた。Jackson ら²⁾ は市販の脱水ヒマシ油脂肪酸 (Woburn Isoline Supra) から Podbielniak Column を使用して、共役酸と非共役酸を分別蒸留し、さらに低温結晶で精製し、含有異性体の検討を行なっている。

また Mikusch³⁾ は脱水ヒマシ油の非共役酸を、アルカリ異性化したものから トランス-トランス 共役酸を分離し、“von Mikusch Acid”と呼んでいる。この異性体は Nichols ら⁴⁾ によると、10-トランス-12トランス

型であると報告されている。

これらの報告はいずれも脱水最終生成物についての検討であり、脱水の進行に伴う異性体の生成過程は明らかにされていない。また Ufer 法⁵⁾ で代表される脱水法はかなり高温 (265°C) で行なわれるため脱水生成物が、さらに熱変化して二次的に異性体を生ずることは十分予想される。

著者らはヒマシ油脱水触媒の代表的なものの数種を用い、リシノール酸メチルの脱水過程における二重結合の変化を、前報までに得たリノール酸メチルに対する知見を応用して詳細に検討した。また脱水生成物に及ぼす熱の影響もあわせ検討した。

実 験 と 考 察

1) 試 料

試料は新しく搾油したヒマシ油をエステル交換により

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

表-1

	ヨウ素価 (ウィイス)	ケン化価	水酸基価	ジエン (%)	屈折率 n_D
試料	80.6	177.8	176.8	1.8	1.4628(20°C)
理論値	81.3	179.55	179.48	0	1.4645(15°C)

メチルエステルとして、減圧蒸留、低温結晶を行ない、表-1 に示す性状の高純度リシノール酸メチルを使用した。

2) 触 媒

脱水触媒には硫酸水素ナトリウム、無水タンゲステン酸、活性白土ならびに新しい試みとして、エステル化脱水触媒として有効なコロイドスズを作して使用した。

コロイドスズは塩化第二スズ 100 g を蒸留水 50 cc に溶解し、氷冷しながら亜鉛末 30 g を少量ずつ投入し、析出する多孔性、灰白色のコロイドスズを十分水洗し、乾燥したものである。

3) 条 件

一般に多くの報告は割合高温で脱水を行っており、たとえば硫酸水素ナトリウム触媒 1%, 脱水温度 250°C, 反応時間 90 min で最大効率を得ている⁶⁾。著者らの研究によるとリノール酸メチルは 200°C 以上の温度ではかなり熱変化を受け、いろいろの異性体が生成することがわかっているため、つぎの実験は、触媒使用量 3%, 脱水温度 200°C, 20 mmHg の減圧下、窒素気流中で行なった。

4) 実験結果

上記触媒および条件を用いて、ヨウ素価図-1, 水酸基価図-2, 共役ジエン図-3 の変化を検討した。また得られた生成物の IR 図は図-4, 5, 6, 7 である。

4-1) 脱水結果

A) ヨウ素価の増加度は、無水タンゲステン酸>硫酸水素ナトリウム>活性白土>コロイドスズの順で、

脱水時間の延長に従ってやや減少の傾向を示す。

B) 水酸基価は急激に減少し、脱水能力は硫酸水素ナトリウム>無水タンゲステン酸>コロイドスズ>活性白土の順である。

C) 232m μ

の紫外線吸収

図-1 ヨウ素価の変化

図-2 水酸基価の変化

図-3 共役ジエンの変化

図-4 硫酸水素ナトリウム触媒

スペクトルより共役ジエンの増加率を検討すると、硫酸水素ナトリウム>活性白土>無水タンゲステン酸>コロイドスズの順になり、無水タンゲステン酸は増加速度が遅く、コロイドスズはほとんど共役化しない。

4-2) IR 図の検討

A) 試料中に認められるわずかな共役ジエンは、10.54 μ と 10.18 μ に吸収を示す共役シストランス型異性体である。

B) 硫酸水素ナトリウム

図-5 無水タンゲステン酸触媒

図-6 活性白土触媒

図-7 コロイドスズ触媒

を用いた場合の脱水過程に認められる異性体は、共役シス-トランス型と共役トランス-トランス型ならびに非共役トランス型異性体の3種で、10.12 μ に吸収を示す共役トランス-トランス体は、共役シス-トランス体の10.18 μ に現われる doublet の一方の吸収と加成されるためとも考えられるが最も吸収が強い。10.33 μ に吸収を示す非共役トランス体はこれより弱く、また10.54 μ にいまい一つの吸収を現わす共役シス-トランス体の吸収はかなり弱く脱水の進行に従って減少してゆく。10.95 μ に見られる非共役シス体の吸収は脱水とともに次第に減じ、120 min ではまったく消失する。二重結合部の変化ではないがいまい一つ注目せねばならぬことは、8.36 μ と8.54 μ に認められる二つの吸収の変化である。脱水時間が長くなると8.36 μ の吸収は次第に長波長側へ移動し、やがて8.54 μ の吸収に包含され、8.54 μ の吸収が強くなってゆく(説明後述)。

C) 無水タンゲステン酸触媒の場合も生成する異性体は同じであるが、10.33 μ に吸収を示す非共役トランス体が最も強く現われる。このことは図-1、図-3に見られるように、他の触媒の場合よりヨウ素価が高いにもかかわらず、ジエン%が低い理由をよく説明している。また本触媒では C_{11-12} 間より C_{12-13} 間の脱水反応が主体であると推定される。8.36 μ と8.54 μ の吸収にはほとんど変化がない。

D) 活性白土触媒の場合もほとんど同じであるが、前2者の場合より共役シス-トランス体の生成が多く、doublet の一方の10.18 μ の吸収は、同時にかなり生成する共役トランス-トランス体の10.12 μ の吸収と加成されやや広がった吸収として10.13 μ を示す。

E) コロイドスズ触媒の場合は10.95 μ に吸収を示す非共役シス体の減少と、10.33 μ の非共役トランス体の増加はともにわずかで、その他の異性体の増減はほとんど認められない。8.36 μ と8.54 μ の吸収の変化は硫酸水素ナトリウムの場合より著しく、ほとんど8.54 μ の吸収だけになる。

以上の定性的検討から C_{11-12} 間の脱水による共役シス-トランス型異性体の生成と、 C_{12-13} 間の脱水による非共役シス-トランス型異性体の生成はともに進行するが、上記条件では両者の生成比率は触媒の種類によって異なっていることが観察される。また脱水温度が高いため、生成する共役シス-トランス体が他の異性体に熱変化することもある。

4-3) 脱水温度の影響

脱水反応の中間に生成する共役シス-トランス体を確認するため、脱水温度を変え、硫酸水素ナトリウム触媒3%、一定時間脱水比較した結果を表-2に示す。

比較的低温で脱水した場合水酸基価が相当認められる

表-2

脱水温度 (°C)	脱水時間 (min)	ヨウ素価 (ウィイス)	水酸基価	ジエン(%)
150	60	105.1	94.7	11.42
180	"	119.1	45.2	13.82
200	"	126.8	—	22.49
220	"	130.4	—	12.73
250	"	138.2	—	6.85

図-8 脱水温度の影響

にもかかわらず、ジエン%はかなり高い。しかし 200°C 以上では著しく弱くなる。これらの I R 図を図-8 に示す (S…試料)。

予想したように低温で脱水した場合、最も多く生成する異性体は共役シス-トランス体で、非共役トランス体がこれにつぐ、温度が高いほど 10.54 μ の共役シス-トランス体の一方の吸収が減じ、いま一つの 10.18 μ の吸収は 10.12 μ の共役トランス体の吸収に近づき強くなる。また 10.33 μ の非共役トランス体の吸収も強くなり、250°C では共役トランス-トランス体の吸収は減じ、ほとんど非共役トランス体の吸収だけとなる。

また非共役シス体の吸収は消失する。Jacksons ら²⁾はヒマシ油の脱水の進行に従い非共役シス-トランス体が次第に蓄積し、非共役酸中約 41% に達すると報告しているが、著者らの検討では蓄積する非共役体はトランス体であることを認めた。

4-4) 脱水後の単量体

脱水の進行に伴い内容物の粘度はコロイドスズの場合が最も高く、以下硫酸水素ナトリウム>活性白土>無水タンゲステン酸の順で、2量体の生成あるいはそれ以上の重合が起こっていると考えられる。そこで脱水生成物が

熱異性化を起こしにくい温度で減圧蒸留し (0.2 mmHg, 141~143°C), 単量体を集めた結果を表-3 に示す。

表-3

触媒	硫酸水素 ナトリウム	無水タン グステン酸	活性白土	コロ イド スズ
単量体収率 (%)	40~45	70~75	55~60	5~8
ジエン含量 (%)	33.91	24.29	32.12	21.33
ヨウ素価(ウィイス)	132.2	146.2	136.8	148.3

コロイドスズ触媒使用の単量体収率が意外に少ないが、これはリシノール酸メチル 2 分子間の脱水がおもに進行した結果と考えられる。すなわち前 I R 図(図-4, 7)におけるエーテルの (-C-O-C-) 結合の吸収特性帯に見られる 8.36 μ と 8.54 μ の二つの吸収が次第に 8.54 μ 一つとなり強くなってゆくことからでも明らかである。

コロイドスズ使用で見られる 2 分子間脱水による 2 量体の生成をできるだけ防ぐため、bp 205~207°C のテトラリン溶液中で窒素を送りながら、生成する水をすみやかに除くため、ごく少量のキシレンを反応系内に下滴し、水を共沸留去する試みの結果、単量体収率を約 20~22% にあげることができた。

おのおのの回収単量体中のジエン含量は硫酸水素ナトリウムが最も多く約 34% を、またコロイドスズが最も少なく約 21% を示している。

ヨウ素価はコロイドスズの場合が最も高く、148.3 を示している。

Boeseken ら⁷⁾はジエン含量最高 75%, Scheiber ら⁸⁾は 90% の単量体を得ているが、反応時酸素の完全除去を考慮しなければ、あるいはこのような高いジエン含量を得るかも知れないが、少なくとも不活性ガス中で脱水した場合はこのような高率の価は得にくいのではないかと考えられる (著者らの第 4 報参照)。

4-5) 回収単量体の熱処理

リシノール酸メチルを脱水すれば、9,11-, 9,12-リノール酸メチルが得られるわけで、前項の脱水後回収した単量体を常法に従って、小封管に窒素とともに封じ、300°C で熱処理を行なった結果を表-4 に示す。

表-4

加熱時間	A		B		C		D	
	ヨウ素価	ジエン (%)	ヨウ素価	ジエン (%)	ヨウ素価	ジエン (%)	ヨウ素価	ジエン (%)
試料	132.2	33.91	146.2	24.29	136.8	32.12	148.3	21.33
1 hr	123.5	17.69	131.8	18.92	127.5	21.49	136.2	17.71
2 hr	110.0	12.20	121.4	16.70	115.8	17.01	129.0	12.73
3 hr	103.7	10.22	118.0	10.59	108.0	10.04	122.3	9.83

注) A): 硫酸水素ナトリウム触媒で脱水した単量体

B): 無水タンゲステン酸

C): 活性白土

D): コロイドスズ

加熱時間の延長とともにヨウ素価、ジエン % は減少し、ジエン % の多いもののほどヨウ素価の減少割合は

やや大きい。その過程のIR図の変化をAについて見ると図-9 のようになる (B,C,D, いずれもほぼ同型の経過をたどる)。

図-9 硫酸水素ナトリウム脱水リノール酸メチルの熱変化

この場合 10.95 μ に認められる非共役シス体の吸収は 2 個の二重結合が天然シス型リノール酸のように 9-シス-12-シス非共役型としてはあり得ないし、また共役シス-トランス体は 10.95 μ の吸収を示さない。したがって C_{12-13} 間の脱水で新しく生じた二重結合がトランス型をとった 9-シス-12-トランス体のシスの部の吸収と考えられる。

加熱時間の延長とともに、非共役シス体の吸収、ならびに共役シス-トランス体の吸収は消失してゆく。また共役トランス-トランス体の吸収も減少し、非共役トランス体の吸収は強くなってゆく。

この結果は既報のリノール酸メチルの熱変化で認めた結果とほとんど同じ傾向である。

非共役シス体の吸収が見られなくなったところで、熱処理をやめ、内容物を減圧蒸留し、残存単量体を回収し、その性状を調べた結果を表-5 に示す。

表-5

	A	B	C	D
ヨウ素価	139.9	136.5	131.5	128.8
ジエン%	11.73	12.30	12.73	13.18

各試料ともヨウ素価、ジエン含量は近似しており、特にジエン含量はほとんど 12~13% の範囲にある。この

ことは既報のリノール酸メチル各種異性体の熱変化で認めた、生成する非共役トランス体と共役トランス-トランス体の比率、すなわち両者間の平衡値によく一致している。

総 括

1) 4 種の触媒中硫酸水素ナトリウムが脱水能力最大で、コロイドスズが最少であった。しかし脱水リノール酸メチル単量体の収量は無水タングステン酸が最大であった。

2) コロイドスズの場合複雑な異性体の生成はきわめて少ないので、非共役シス型異性体が得られることを期待したが、2 分子間脱水反応が主体であり、良好な触媒ではなかった。しかしヨウ素価は最も高い生成物が得られた。

3) 脱水は C_{11-12} 間と C_{12-13} 間ともに進行するが、それは触媒によって多少違っている。脱水の進行に伴い脱水温度で、 C_{11-12} 間の脱水で生成する共役シス-トランス型異性体は次第に熱異性化され、共役トランス-トランス体および非共役トランス体になる。

4) 脱水生成物中の単量体のジエン含量は Boeseken, Scheiber の示す値が高過ぎることを指摘し、恐らく酸素の影響であろうと推論した。また Priest ら⁹⁾は 17~26% の値を示しているが、著者らは 21~34% の値を得た。

5) リノール酸メチルの脱水で得られたリノール酸メチル混合異性体を熱処理して、共役シス-トランス型異性体の変化を追跡し、既報のリノール酸メチルの熱変化結果を裏付けした。そして熱変化によって生成する共役トランス-トランス体は非共役トランス体に対し 12% 前後の平衡を示すことを知った。

なお、本研究の実験に御協力いただいた伊地知総子氏に感謝の意を表す。日化会第 13 年会講演 (昭.35.4.4)。

(昭和 35 年 11 月 4 日受理)

文 献

- 1) J. Scheiber, *Farbe u. Lack*, **33**, 518 (1928)
- 2) J.E. Jackson *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)
- 3) J.D. von Mikusch, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1580 (1942)
- 4) P.L. Nichols *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 371 (1949)
- 5) Ufer Methode, *U.S.*, 1,892,258 (1932)
- 6) Prakach *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind.*, **10**, 89 (1947)
- 7) J. Boeseken *et al.*, *Rec. Trav. Chem.*, **49**, 1165 (1930)
- 8) J. Scheiber, *Farbe u. Lack*, **35**, 513 (1930)
- 9) G.W. Priest *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1314 (1940)