自動酸化高度不飽和酸メチルエステルの性状

福 住 一 雄・柴 田 耕 作

名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)

Properties of the Autoxidized Methyl Esters of Highly Unsaturated Acids

Kazuo FUKUZUMI and Kōsaku SHIBATA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furō-chō, Chikusa-ku, Nagoya, Japan)

Abstract

Reports on the separation of polymers obtained from autoxidized fats and esters of usual fatty acids have been published, but there are probably no papers on polymers obtained from autoxidized esters of highly unsaturated acids. Methyl esters of highly unsaturated acids (saponification value : 177.3, iodine value : 322.5) from cuttlefish oil were oxidized by blowing dried air at 35°C in the scattered sunlight to prepare the product with peroxide value (m eq./kg) of 2.73×10^3 . This was extracted by a mixed solvent, *n*-hexane and diethyl ether, and separated into 15 fractions by increasing the mixing ratio of diethyl ether from 0 to 75%. The extracted fractions, 3(I), 11(II), and 13(III) correspond to monomer, dimer, and trimer and for which the ultraviolet and infrared absorption spectra were determined. (I), (II), and (III) contained considerable conjugated dienes, and no conjugated triene or higher. These products had the absorption band arising from the -OOH group in which high-frequency shifts were slightly seen. In this case the scission products, such as aldehydes, may be produced. Trans-trans conjugated diene presents in (II) and (III). The absorption band of cis nonconjugated forms decreases in (II) and (III).

1 緒 言

自動酸化リノール酸およびリノレン酸エステルの重合体に関する報文^{1),2)}はある。油脂ヒドロパーオキシドの熱分解では多くの開裂生成物^{3)~6)}およびおもに二量体である高分子量物質^{1),2),7),8)}を生ずる。高度不飽和酸エステル過酸化物の分解については前報⁹⁾で述べたが重合体については触れなかった。油脂の酸化重合体は C-O 結合を持つ^{1),2),7),10),11)}といい、また C-C 結合による^{8),12)}という。油脂ヒドロパーオキシドの分解が低温で行なわれるときは酸素結合の重合体を生じ^{1),2),7)}、その分解が 100°C 以上で行なわれるときは、C-C 結合の重合体を生ずる⁸⁾。重合体を分離するのに分子蒸留を用いると加熱により変質するであろうし¹⁴⁾、クロマトグラフィーを用いるとクロマトグラムカラム上で変化が起こる¹⁵⁾であろう。

これに対し自動酸化高度不飽和酸エステル中の重合体に関する報文はないようである。本研究においてはイカ油から高度不飽和酸メチルエステルを得、これに散光日光中 35°C で空気を吹き込んで酸化を行ない、過酸化物価 (m eq./kg) 2.73×10^3 のものを得た。酸化生成物を *n*-ヘキサン-ジエチルエーテル混合溶剤で室温で抽出¹⁾し、15 抽出区分に分けこれより平均分子量が単量体、二量体、三量体に相当するものを分取した。各試料につ

き紫外線、赤外線吸収スペクトルを測定してそれらの性状を探究した。

2 実験および結果

イカ油約 4 kg をケン化して脂肪酸をとり、このメチルエステルの尿素付加物をつくって分別し、減圧蒸留を行ない、高度不飽和酸メチルエステル (ケン化価 177.3, ヨウ素価 322.5, n_D^{20} 1.4834) 49 g を得た。このメチルエステル 40 g をスリ合わせガラス容器中に入れ、散光日光中 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温ソウ中に置き、120 cc/min の流速で乾燥空気を 110 hr 通じた。過酸化物価 (m eq./kg) 2.73×10^3 に達し、 n_D^{20} 1.4959 で分子量 (氷点法) 500 であった。酸化試料 33.0 g を *n*-ヘキサン-ジエチルエーテル混合溶剤で抽出した。溶剂量を 80 cc とし、ジエチルエーテル混合割合を 0~75% まで増加して 15 の抽出区分に分けた。500 cc の分液漏斗に試料をとり溶剤を入れて振りまぜ、4~5 hr 静置して二層に分離してから上層を上部からとり出し、30°C 以下減圧で溶剤を除去した。分液漏斗内は常に窒素を満たし、直接空気に触れないようにした。各抽出分につきそれぞれ屈折率、過酸化物価、分子量 (氷点法) を測定した結果を表-1 に示す。

抽分区分 3 を試料 (I)、11 を (II) に、13 を (III) とすると (I)、(II)、(III) はそれぞれ単量体、二量体、三量体に相当する。

原試料, 酸化試料, および (I), (II), (III) につき紫外線吸収スペクトルおよび NaCl プリズムを用い薄い液膜 (セルの厚さ 0.01 mm) で赤外線吸収スペクトルを測定した。紫外線吸収スペクトルの結果を図-1 に示し, 赤外線吸収スペクトルの結果を図-2, 3 に記した。

各試料の 235 m μ における共役ジエンの比吸光係数はつぎのようである。原試料: 4.3, 酸化後: 17.1, (I): 9.4, (II): 23.0, (III): 22.3。リノール酸メチル過酸化物濃縮部の場合における比吸光係数^{15), 16)}の半分以下である。

268 m μ における共役トリエンの比吸光係数はバックグラウンドに対する補正を行えば 0 である。共役テトラエン以上の吸収はいずれも存在しない。

表-1 各抽出区分の性状

抽出区分	エーテル %	収 量 (g)	屈 折 率 (n_D^{20})	過酸化物質 (m eq./ kg) $\times 10^{-3}$	分子量
1	0	11.0	1.4800	0.87	335
2	2	3.9	1.4811	1.06	320
3(I)	4	3.8	1.4821	1.26	335
4	6	1.6	1.4882	2.20	415
5	8	1.4	1.4926	2.97	420
6	10	0.8	1.4970	4.35	470
7	12	0.6	1.5003	4.68	485
8	16	0.8	1.5017	4.67	480
9	20	0.7	1.5027	5.06	560
10	24	0.6	1.5034	5.09	600
11(II)	32	0.8	1.5058	5.10	670
12	40	1.1	1.5069	5.43	700
13(III)	50	1.5	1.5096	5.24	1020
14	60	1.8	1.5117	4.38	1030
15	75	2.2	1.5138	4.44	1100

3 考 察

赤外線吸収 スペクトル について検討する。3450 cm⁻¹ 付近に現われるといわれる -OOH 基による吸収¹⁶⁾は原試料を除き (I) が最小で, 酸化試料, (II), (III) では増してくる。この吸収極大は原試料を除き各試料とも大体において 3470 cm⁻¹ であり波数の大きい方にずれている。 α -メチレン基に相当する 3020 cm⁻¹ における吸収¹⁶⁾は (I) が最大で酸化試料にも存在するが (II), (III) では減少する。共役化によっても α -メチレン基は消失するが, 紫外線吸収スペクトルの結果で明らかであるように共役ジエンの形成は大体において 1 分子当たり (全部単量体とみた場合) 0.5 個以下程度であろう。かつ共役

図-1 原試料, 酸化試料および試料 (I), (II), (III) の紫外線吸収スペクトル

図-2 原試料および酸化試料の赤外線吸収スペクトル

図-3 試料 (I),(II),(III) の赤外線吸収スペクトル

トリエン以上は生じない。よって共役化による α -メチレン基の消失はあまり大ではない。共役ジエンが重合すれば、さらに α -メチレン基が減少する。メチレン基の吸収による 2920 cm^{-1} における吸収¹⁷⁾の尖端の幅は (II), (III) ではやや広くなる。C=O 伸縮振動による 1741 cm^{-1} における吸収¹⁶⁾は (II), (III) では幅が広がっており、 1708 cm^{-1} における遊離脂肪酸の吸収¹⁷⁾、 1725 cm^{-1} におけるアルデヒドによる吸収が影響していると考えられる。C=C 伸縮振動による 1660 cm^{-1} における吸収¹⁷⁾は (I) に比し (II), (III) では減少してくる。 $1170, 1190, 1250\text{ cm}^{-1}$ に生ずる三つの強い吸収は、これらのあるものあるいはすべてがカルボメトキシ基の C-O 伸縮振動によるのであろうといわれている¹⁸⁾。本研究では $1170, 1190\text{ cm}^{-1}$ における吸収に波数のずれが見うけられる。原試料においては 988 cm^{-1} におけるトランス-トランス共役ジエンによる吸収¹⁹⁾、 968 cm^{-1} におけるトランス-トランス非共役ジエンの吸収が存在する。この波数領域において (I) は原試料の吸収と大差はないが酸化試料、(II), (III) ではトランス-トランス共役ジエンの吸収は増大する。 913 cm^{-1} におけるシス型非共役体の吸収¹⁹⁾は原試料が最大で酸化試料で小となり、(I) ではこれよりもやや大になるが、(II), (III) ではふたたび小になる。

4 総 括

イカ油から得た高度不飽和酸メチルエステル (ケン化価 177.3, ヨウ素価 322.5) を散光日光中 35°C で空気酸化して過酸化価 (m eq./kg) 2.73×10^3 のものを製取し、 n -ヘキサン-ジエチルエーテル混合溶剤で抽出した。ジエチルエーテル混合割合を 0~75% まで増加して

15 の抽出区分に分けた。抽出区分 3 (I), 11 (II), 13 (III) はそれぞれ単量体、二量体、三量体に相当する。これらの試料につき紫外線、赤外線吸収スペクトルを測定した。酸化試料、(II), (III) と共役ジエンがかなり存在するが、共役トリエン以上は存在しない。 $-\text{OOH}$ 基による吸収は酸化試料、(I), (II), (III) と波数の大きい方に同様にやずれている。このさいアルデヒドなどの開裂化合物も生ずると考えられる。(II), (III) ではトランス-トランス共役ジエンの吸収は増大する。シス非共役体の吸収は (II), (III) では小になる。

昭和 36 年 11 月 8 日 日化会、日本油化学協会共催油脂討論会講演。
(昭和 37 年 4 月 16 日受理)

文 献

- 1) S.S. Chang, F.A. Kummerow, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 403 (1953)
- 2) L.A. Witting, S.S. Chang, F.A. Kummerow, *ibid.*, **34**, 470 (1957)
- 3) S. Bergström, *Nature*, **156**, 717 (1945)
- 4) G.W. Ellis, *Biochem. J.*, **46**, 129 (1950)
- 5) A.M. Gaddis, R. Ellis, G.T. Currie, *Food Res.*, **24**, 283 (1959)
- 6) F.K. Kawahara, H.J. Dutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 372 (1952)
- 7) D. Swern, H.B. Knight, J.T. Scanlan, W.C. Ault, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1132 (1945)
- 8) L. Williamson, *J. Appl. Chem.*, **3**, 301 (1953)
- 9) 福住, 太田, 本誌, **12**, 392 (1963)
- 10) W. Triebs, *Ber.*, **75**, 1164 (1942)
- 11) E.H. Farmer, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 228 (1946)
- 12) P.O. Powers, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 304 (1949)
- 13) P.O. Powers, J.L. Overholt, A.C. Elm, *ibid.*, **33**, 1257 (1941)
- 14) J.P. Kass, "Transaction of the 2nd Conference on Biological Antioxidants", Oct. 9-10 (1947)
- 15) O.S. Privett, W.O. Lundberg, C. Nickell, *J. Am.*

- Oil Chemists' Soc.*, **30**, 17 (1953)
- 16) O.S. Privett, W.O. Lundberg, N.A. Khan, W.E. Tolberg, D.H. Wheeler, *ibid.*, **30**, 61 (1953)
- 17) R.G. Sinclair, A.F. McKay, G.S. Myers, R.N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2578 (1952)
- 18) R.G. Sinclair, A.F. McKay, R.N. Jones, *ibid.*, **74**, 2570 (1952)
- 19) J.E. Jackson, R.F. Paschke, W. Tolberg, H.M. Boyd, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **29**, 229 (1952)

植物油脂肪酸の分離に関する研究 (第 2 報)

不飽和脂肪酸の精留時に生ずる副反応

吉 富 和 彦・荒 井 鉄 男・徳 永 敏 一

日清製油株式会社研究所 (横浜市神奈川区千若町 1-3)

Studies on Separation of Vegetable Fatty Acids. II. Side-reactions on Rectification of Unsaturated Fatty Acids

Kazuhiko YOSHITOMI, Tetsuo ARAI and Toshikazu TOKUNAGA

Research Laboratory of The Nisshin Oil Mills Ltd.,

(No. 3, 1-chome, Chiwaka-cho, Kanagawa-ku, Yokohama)

Abstract

In batchwise rectification of linseed oil fatty acids, yields of the distillate were observed to lower as the pressure increased.

Fatty acid of high N.V. was obtained by acidifying after saponification of the rectification residue, and about 60% of the distillate was recovered by redistillation.

In vacuum heating under reflux condition of fatty acids, depression rates of N.V. were observed to become greater as the pressure or temperature rose, where by the rate is much greater in linseed oil fatty acids than in stearic acid.

The lesser loss of both S.V. and I.V. in this case meant the formation of fatty acid anhydrides caused by the dehydration of carboxyl groups.

Furthermore, following results were obtained by introducing various gases into linseed fatty acids under aforesaid conditions.

The depression rates of N.V. were about the same among nitrogen, air and little amount of steam.

On the other hand, using much more steam showed tendency of decreasing loss in N.V. and the loss became lesser under no agitating condition.

1 緒 言

脂肪酸の精留は広く工業的に行なわれているが、不飽和脂肪酸に富む植物油脂肪酸の精留についてはあまり報告をみない。しかし大豆油や綿実油の脂肪酸を精留してパルミチン酸以下の飽和脂肪酸を除き、合成樹脂塗料用などに適した脂肪酸としてその付加価値の増大をはかることは欧米においてはすでにかなり歴史も古い。

不飽和脂肪酸の精留においては、精留塔内の圧損失のためリボイラー内の温度が高くなり、副反応により蒸留収率が低下する。この原因は主としてカルボキシル基の喪失や重合などに伴う脂肪酸の二量体化によるものと考えられる。

カルボキシル基の喪失については Cowan らはコーン

油脂肪酸を蒸留したときの蒸留残分の酸価が 122 まで低下したことを報じ¹⁾、Goebel はアマニ油脂肪酸を不活性ガス気流中で 280~290°C に加熱し、中和価の低下率が 33% に及んだことを報じている²⁾。また Cazes は市販のダイマー酸がケン化価と中和価の差が 10 以上もあり、これをケン化して少量の不ケン化物を抽出除去したのちに酸分解して得られるダイマー酸の中和価は原料脂肪酸の中和価とほぼ等しいことを認め、これは重合中に脂肪酸の酸無水物ができるためであると結論した³⁾。

一方不飽和脂肪酸の熱重合は Diels-Alder 反応による六員環の形成⁴⁾が一般に知られているが、活性メチレン基の賦活によって遊離基を生じ、他の脂肪酸分子の活性メチレン基や二重結合に作用するともいわれる^{5)~7)}。Emerie Industries 社の特許⁸⁾に結晶性粘土質と少量の