報 文

モノオレオイルグリセリン合成反応と反応生成物

丸 山 一 茂・米 勢 千 鶴 男

大阪工業大学工学部応用化学教室 (大阪市旭区大宮 5-16-1)

Reactions and Reaction Products on the Synthesis of Monooleoylglycerol

Kazushige MARUYAMA and Chizuo YONESE

Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology.
(5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka)

Investigations on the direct esterification of oleic acid and equimolecular or a large excess of glycerol were carried out under the conditions of reaction temperatures at 125~280°C, for 3~6 h in the absence of a catalyst. Reaction products were determined by the TLC.

1) The optimum preparative conditions for maximum monooleoylglycerol were given and under these, quantitative results of the product were obtained as follows: Molar ratio of oleic acid and glycerol, 1:5, Reaction temperature and time, 250°C, 3 h, Weight ratio of component, monooleoylglycerol (MO) 78% (1-MO 52%, 2-MO 26%), dioleoylglycerol (DO) 21% (1,3-DO 13%, 1,2-DO 8%), trioleoylglycerol and oleic acid, trace.

2) It was recognized that reactions of oleic acid (O) with glycerol (G) could be separated into three types:

- (a) Esterification (molar ratio of O/G=1/1, at 125~200°C)
- (b) Reactions among acylglycerols formed by esterification (O/G=1/1, approximately at 250°C)
- (c) Glycerolysis (O/G=1/3, 1/5, approximately at 250°C)

1 結 言

モノアシルグリセリンの合成については、古くは、Fischer¹⁾, Averill²⁾ 及び Stimmel³⁾ らの報告があり、工業的製法としては、一般にグリセロリシス法及び直接エステル化法が用いられている。比較的最近では、益山⁴⁾ による無溶媒下でのグリセロリシスの報告があり、直接法については、Savary⁵⁾, 中森⁶⁾ 及び Choudhury⁷⁾ らの研究が報告されているが、モノアシルグリセリンの収率がいずれも低く、反応生成物の組成の検索等については報告がない。

著者らは、先にモノラウロイルグリセリンの合成過程における反応生成物を薄層クロマトグラフィー (TLC) によって定量し、グリセロリシス法と直接エステル化法を比較検討した結果について報告した⁸⁾。

本報においては、特に上記文献にみられるように、モノアシルグリセリンの収率が低い点に着眼し、高収率の反応条件及び反応過程の検討ならびに反応生成物の組成の検索を目的として行った研究について報告する。

2 実 験

2.1 試料

オレイン酸：オリブ油をけん化して混合脂肪酸とし、常法により固体酸を除去し、さらにそのメチルエステルの減圧蒸留を繰り返して精製した。得られたオレイン酸は純度 96.3% (メチルエステル, GLC), 中和価 198.3 (計算値 198.6), ヨウ素価 87.4 (89.9) であった。

グリセリン：純度, 96.4~98.5% (N_D^{15} 1.4719~1.4690) 試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.2 モノオレオイルグリセリンの合成

かきませ器, 温度計, 空気冷却器 (約 60 cm) 及び不活性ガス導入管を備えた内容 100 ml の四つ口フラスコに, オレイン酸 30.0 g (0.1 mol) 及びグリセリン 11.0 g (0.12 mol) をとり, 二酸化炭素を吹き込みながら, 反応温度 125~280°C, 反応時間 3~6 h (反応温度に達するに要した時間は 50~60 min に統一した), 無触媒の条件下でモノオレオイルグリセリン (MO) を合成した。生成物の検索には, 反応の途中, 反応系から 2 ml を分液漏斗に逐次取り出し, ジエチルエーテルを加え, 下層の未反応グリセリンを除去したのち, 塩化ナトリウムの飽和水溶液で洗浄し, 硫酸ナトリウム (無水物) を加えて乾燥し, TLC を行った。

オレイン酸とグリセリンの仕込み量(モル比)が1対3及び1対5の場合も上記等モルの場合と同様の操作を行った。

2.3 反応生成物の検索

上記 2.2 の反応物は下記条件下で TLC を行い、モノオレオイルグリセリン、ジオレオイルグリセリンならびにトリオレオイルグリセリン等の検索を行った。代表的な生成物の TLC プレートを Fig.-1 に示す。

TLC conditions :
Sample, reaction product (oleic acid/glycerol=1/1, 250°C, 3h)
Solvent, benzene-methanol(98:2) for plate (A).
benzene for plate (B).
Adsorbent, silica gel G impregnated with 0.4 mol boric acid.
1) 1-Monooleoyl glycerol(R_f 1.0). 2) Monooleoylglycerol(R_f 2.6)
3) Oleic acid(R_f 4.5). 4) 1,2-Dioleoylglycerol(R_f 6.0).
5) 1,3-Dioleoylglycerol(R_f 7.4). 6) Trioleoylglycerol

Fig.-1 TLC plate of a reaction product.

TLC の条件:

固定相, ホウ酸 (0.4 mol) 含浸シリカゲルG(メルク)
活性化温度と時間, 140°C, 30 min

試料濃度と滴下量, 0.5~2.0% クロロホルム溶液, 1.0~2.0 μ l

展開溶媒, イ) ベンゼン-メタノール (98:2 vol/vol)

ロ) ベンゼン

展開方法と距離, 上昇法, 10 cm

検出剤, 5% リンモリブデン酸-エタノール溶液

焼成温度と時間, 200°C, 10 min

濃度計, TLC 用デンストマスター・ケミック (アタゴ光学製), スリット幅 1×7 mm, フィルター 500 nm

2.4 TCL 検量線用標準試料

2.4.1 オレイン酸

上記 2.1 のオレイン酸を下記の条件下でカラムクロマトグラフィーを行って精製した。メチルエステルとし

ての純度 99% 以上 (GLC)。

カラムクロマトグラフィー: ガラス製カラム管, ϕ 17×150 mm, 吸着剤, シリカゲルG (メルク), 充てん量 15 g, 溶出剤, ベンゼン-メタノール (97:3 vol/vol)。

2.4.2 トリオレオイルグリセリン

上記 2.2 の方法で合成したオレオイルグリセリン(230°C, 1 h, オレイン酸とグリセリンのモル比1対1)の5 g にアセトン 30 ml を加えて溶解し, 冷蔵庫(-15°C)内で一夜放置したのち, 吸引ろ過を行った。この操作を再度繰り返して得た沈殿物(室温では液体)の一部(約1 g)を用いて遠心クロマトグラフィーを行い, 続いて上記 2.4.1 と同様, カラムクロマトグラフィーを行って, 純トリオレオイルグリセリン(TO)を得た。純度 99% 以上 (TLC)。IR を Fig.-2 に示す。

遠心クロマトグラフ, サーボ商事(株)製, 吸着剤, 富士ゲル KT-6, 約 50 g (富士ゲル販売), 溶出剤, ベンゼン。

Fig.-2 IR spectrum of trioleoylglycerol.

2.4.3 1,3-ジオレオイルグリセリン

上記 2.4.2 で遠心クロマトグラフィーを行った際, TO とともに純1,3-ジオレオイルグリセリン(1,3-DO)を単離した。純度 99% 以上 (GLC)。

2.4.4 1,2-ジオレオイルグリセリン

純オレイン酸メチル(12.0 g), グリセリン(6.0 g)及び水酸化カリウム(0.2 g)を, 上記 2.2 で用いた内容 100 ml の四つ口フラスコにとり, 二酸化炭素を吹き込みながら, 180°C, 1 h 反応させた。生成物の1 gを用いて, 上記 2.4.2 と同一条件下で遠心クロマトグラフィーを行い, 純1,2-ジオレオイルグリセリン(1,2-DO)を単離した。純度 99% 以上 (GLC)。

2.4.5 1-及び2-オレオイルグリセリン

上記 2.4.4 で行った遠心クロマトグラフ盤上の吸着剤を三等分し, それぞれジエチルエーテルで抽出し, 円盤中心部の吸着剤からモノオレオイルグリセリン(MO)を得た。続いて, MO を試料とし, 分取 TLC を行い, 純1-MO 及び2-MO を得た。1-MO 及び2-MO の純度, 97%以上 (GLC, TLC)。

上記方法で得た検量線用各標準物質の TLC を Fig.-3 に示す。

Sample :

- 1) 1-Monooleoylglycerol 2) 2-Monooleoylglycerol
3) 1,2-Dioleoylglycerol 4) 1,3-Dioleoylglycerol
5) Trioleoylglycerol

TLC conditions: the same as listed in Fig.-1

Fig.-3 TLC plates of standardized samples for calibration curves.

2.5 検量線

標準試料, 1-MO, 2-MO, 1,3-及び 1,2-DO, TO ならびにオレイン酸をそれぞれ精ひょうして 0.50% 及び 1.0% クロロホルム溶液とし, マイクロシリンジを用いて 0.4~2.0 μ l を滴下して TLC を行い, TLC 用濃度計を用いて各スポットの面積を測定した。滴下量と面積の関係を Fig.-4 に示す。

Fig.-4 Calibration curves for 1-MO, 2-MO, 1,2-DO, 1,3-DO, TO, and oleic acid.

3 実験結果と考察

3.1 オレイン酸とグリセリンの等モル反応

3.1.1 反応温度 125~200°C の場合

125°C, 反応時間, 1,3 及び 6 h 後の 1-MO は, それぞれ, 3, 14 及び 18% を示した (Fig.-5)。特に 4 h 以後では, 1-MO のほかに微量の 1,3-DO ならびにこん跡程度の 2-MO の生成も認めた。

150°C (Fig.-6) では, 1-MO の生成が迅速となると共に, 1,3-DO につづき 1,2-DO の生成が認められ, さらにエステル化反応の進行と共に, これらは増加の傾向を示した。なお 6 h においては, 1-MO は 30% を示し, 1,3-及び 1,2-DO は 18% 及び 9%, 2-MO 及び TO はわずかであった。

Fig.-5 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 125°C in the absence of catalysts.

Fig.-6 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 150°C in the absence of catalysts.

175°C (Fig.-7) では, エステル化の速度は 150°C の場合の約 2 倍となり, 1-MO 及び DO 等は時間の経過に伴って, いずれも増加の傾向を示した。3 h 後の反応生成物の組成は, 下記の結果を得た。

1-MO 35%, 1,3-DO 22%, 1,2-DO 11%,
2-MO 6%, TO 2%, 未反応オレイン酸 25%

Fig.-7 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 175°C in the absence of catalysts.

200°C (Fig.-8) では、20~30 min で反応率は 91~94% となり、MO の生成は 52~55% (1-MO 39~42%, 2-MO 10~15%) と最高値を示し、さらに 1.5 h 以後には、下記の組成でほぼ平衡状態となることを認めた。

1-MO 33~34%, 2-MO 9~10%, 1,3-DO 33~34%, 1,2-DO 16~17%, TO 6~8%, オレイン酸 1%。

以上の結果から、オレイン酸とグリセリンの等モル、125~200°C (3~6 h) の条件下では、エステル化が主反応であり、モノ、ジ-及びトリエステルのうち、MO が最も多く生成し、約 55% であった。

Fig.-8 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 200°C in the absence of catalysts.

3.1.2 反応温度 250 及び 280°C の場合

上記条件下における反応生成物中の各成分の生成傾向

を、それぞれ Fig.-9 及び Fig.-10 に示す。

250°C では、1,2-及び 1,3-DO がほぼ一定値 (1,2-DO 19%, 1,3-DO 34%) に達すると共に、1-MO が減少し、TO が増加する傾向を認めた。

従って、250°C では、加熱開始から 250°C に達するまでの所要時間内でエステル化反応 [式 (1)~(3)] が迅速に進み、以後、生成したモノ、ジ-及びトリオレイルグリセリンの間で、式 (4)~(8) の反応が進行しているものと推定される。

なお、式 (4), (5), (6) 及び (8) の各反応については、純 1-及び 2-モノラウロイルグリセリン、1,2-及び

At 250°C, Molar ratio: 1/1, Symbols were the same as listed in Fig.-6.

Fig.-9 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 250°C in the absence of catalysts.

At 280°C, Molar ratio: 1/1, Symbols: the same as listed in Fig.-6.

Fig.-10 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification at 280°C in the absence of catalysts.

1,3-ジラウロイルグリセリンをそれぞれ試料として、30～250℃ で反応させ、上記生成物が得られることは、すでに確認している^{9),10)}。

280℃ の場合は、加熱開始後、280℃ に達した時点で原料のオレイン酸は、残存量 1% と微量であり、エステル化はすでに完了しているとみられ、以後時間の経過と共に TO のみが増加し、MO, DO 等が共に減少の傾向を示した。また TLC プレート上には、これらのエステルの外に微量の未確認物質が生成していることを認めた。

以上の結果から 125～280℃、等モル、無触媒の条件下で、オレイン酸とグリセリンを反応させた場合、200℃ 以下では、エステル化反応が起こり、250～280℃ では反応温度に達する間にエステル化は終了し、続いて、生成したアシルグリセリン間での反応が主であることを認めた。また MO の生成については、175℃ では少なく、200℃ (20 min) で 52% の値が得られたが、250℃ 及び 280℃ での生成率は低く、さらに時間の経過と共に減少し、DO 及び TO 等が逆に増加する傾向を認めた。

3.2 グリセリン過剰の場合の反応

オレイン酸とグリセリンのモル比を 1 対 3 及び 1 対 5 とし、250℃ で反応させた場合の生成物中の各成分について定量 (TLC) した結果を Fig.-11 及び Fig.-12 に示す。

250℃、モル比 1 対 3 (Fig.-11) の場合では、1-MO 及び 2-MO は、反応時間の経過に伴って増加の傾向を示し、3 h においては、それぞれ 46% ならびに 21% (MO として 67%) と等モルの場合には得られなかった高い値を示した。1,3-及び 1,2-DO は、250℃ に達する時間内でそれぞれ 29% 及び 20% を示し、以後、時間の経過と共に減少し、3 h では、それぞれ 21% 及び 15% を示した。TO についても DO と同様 6% (10 min) から 1% (3 h) に減少の傾向を示した。

At 250°C, Molar ratio:oleic acid/glycerol=1/3, Symbols: the same as listed in Fig.-6.

Fig.-11 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification of 1 mole of oleic acid with 3 moles of glycerol at 250°C.

At 250°C, Molar ratio:oleic acid/glycerol=1/5, Symbols: the same as listed in Fig.-6.

Fig.-12 Acylglycerol contents (% by wt) in the reaction mixture obtained by esterification of 1 mole of oleic acid with 5 moles of glycerol at 250°C.

従って、グリセリンが過剰の場合の反応では、エステル化によって生成した DO 及び TO とグリセリンとの反応、すなわち、グリセロリシスが主反応となり、MO が上記 2.2 の等モル反応の場合と比べて多量に生成するものと考察される。

250℃、モル比 1 対 5 (Fig.-12) の場合、1-MO は、反応温度に達するまでに、すでに 50% の比較的高い生成率を示し、以後、見掛け上変化なく、2-MO は、時間の経過と共に増加の傾向を示し、3 h で 26% (MO として 78%) であった。

以上の結果から、直接エステル化による MO の合成条件としては、オレイン酸とグリセリンのモル比、1 対 5、250℃、3 h の反応条件が最適であることを認めた。

なお、上記反応条件下における生成物中の各成分の定量結果 (TLC) を下記に示す。

MO 78% (1-MO 52%, 2-MO 26%), DO 21% (1,3-DO 13%, 1,2-DO 8%), TO こん跡, オレイン酸, こん跡。

4 む す び

オリブ油から製取したオレイン酸及びグリセリンの等モルまたはグリセリンを過剰に用い、125～280℃、3～6 h、無触媒の条件下で、二酸化炭素を吹き込みながら反応させ、反応生成物を TLC 法により定量し、モノオレオイルグリセリン合成の条件ならびに反応の過程について検討した。

1) オレイン酸とグリセリンの等モルで反応させた場合、125～175℃ では、主としてエステル化反応が起こり、モノオレオイルグリセリンの生成率は低く、200℃ (20 min) では 52% の値が得られた。250℃ 及び 280℃ では、モノオレオイルグリセリンは、反応時間の経

過と共に減少し、他方ジ-及びトリオレオイルグリセリンが増加する傾向を認めた。

2) グリセリンが過剰の場合の反応 (1 対 3, 1 対 5, 250°C) では、短時間でエステル化は終了し、続いてグリセロリシスが起こり、3h (モル比 1 対 5) における生成物は、主として、モノオレオイルグリセリン (約 80%) とジオレオイルグリセリン (約 20%) であり、トリオレオイルグリセリン及びオレイン酸はこん跡程度であった。モノオレオイルグリセリンの合成には、上記条件中、250°C, 1 対 5, 3h の条件が適していることを認めた。

終わりに、本研究を行うにあたり、実験に協力された谷紀夫、浜上真治君らに感謝します。

昭和 52 年 11 月、日本化学会九州支部、中国四国支部合同大会 (佐賀大学) で講演発表した。

(昭和 57 年 6 月 21 日受理)

文 献

- 1) E. Fischer, M. Bergmann, H. Barwind, *Ber.*, **53**, 1589 (1920)
- 2) H. Hibert, N.M. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1601 (1929)
- 3) B.F. Stimmel, H.G. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1724 (1934)
- 4) 益山新六, 高砂光正, 堀川和男, 科学と工業, **42**, 29 (1968)
- 5) P. Savary, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1948**, 361; 津田滋 “モノグリセリド”, 槇書店 (1958) p. 131
- 6) 中森一誠, 工化, **54**, 420 (1951)
- 7) R.B.R. Choudhury, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 345 (1962)
- 8) 米勢千鶴男, 津田達次郎, 丸山一茂, 日本化学会第 22 年会講演予稿集 IV, p. 2468 (1969)
- 9) 米勢千鶴男, 丸山一茂, 増野隆洋, 大阪工業大学中央研究所報, 2 号, 125 (1969)
- 10) 米勢千鶴男, 丸山一茂, 増野隆洋, 津田達次郎, 日本化学会函館地方大会予稿集, p. 51 (1968)