報 文

¹³C-NMR による長鎖不飽和脂肪族第四級アンモニウム塩の *cis-trans* 異性体の定量

遠藤 善久・伊藤 恵子・松谷 成晃

ライオン（株）分析センター（〒132 東京都江戸川区平井7-13-12）

Determination of *cis-trans* Isomers in Unsaturated Long-chain Aliphatic Quaternary Ammonium Salts by ^{13}C -NMR Spectrometry

Yoshihisa ENDO, Keiko ITO, and Shigeaki MATSUTANI

Analytical Research Center, Lion Corporation

(13-12, 7 Chome, Hirai Edogawa-ku, Tokyo, 〒132)

A method for determining *cis-trans* isomers in dimethyl di (9-octadecenyl) ammonium chloride was devised based on NMR spectrometry. Chemical shift of the vinyl carbon of *cis*-9-octadecenoic acid was noted at around 130 ppm, this being essentially the same as that of *trans*-9-octadecenoic acid. However, chemical shifts of methylene carbons adjacent to the double bond differed between the two isomers. The ratio of signal intensities of isomers in standard mixtures agreed well with isomer content. The *cis-trans* ratio of dimethyl di (9-octadecenyl) ammonium chloride was determined by the same procedure. The ratio and degree of unsaturation were determined in the starting oleic acid, the intermediate octadecennitrile, dioctadecenylamine, methyl dioctadecenylamine, and finally obtained quaternary salts. Considerable increase in the *trans* isomer and decrease in unsaturation were observed during the conversion of the nitrile into dioctadecenylamine. Reductive reaction is thus not completely selective to the nitrile group; that is the double bond of the alkenyl group is partially hydrogenated.

1 緒 言

長鎖アルキル基を有するアミン類の代表的な製法として、天然油脂類から誘導される長鎖脂肪族ニトリルを水素還元する方法がある。この長鎖脂肪族ニトリルを水素還元する場合、第一級～第三級アミンの混合物が得られるが、これらのうち長鎖不飽和脂肪族第二級アミンを常法により第四級化したジメチルジ(9-オクタデセニル)アンモニウムクロリド(1)は、各種衣料あるいは毛髪に対して柔軟性と帯電防止性を付与することができ、しかも吸水性に優れ、また取り扱いやすいという利点を有し、柔軟剤原料として注目されている¹⁾。

dimethyl di(9-octadecenyl) ammonium chloride

最近になり, 不飽和第四級塩の二重結合部の *cis-trans*

比が繊維や毛髪の上上がりに影響を与え、*trans* 体が多いと繊維の吸水性が低下したり、またダメージを受けた毛髪に対して *cis* 体が吸着しやすい等の現象が報告されている^{2), 3)}。しかし、現在のところ二重結合部の *cis-trans* 比を正確に評価する適当な方法は報告されていない。不飽和型第四級塩の出発原料である脂肪酸、例えばオレイン酸の場合はメチルエステル化した後、ガスクロマトグラフィー (GC) で分析する方法⁴⁾があるが、*cis-trans* 比は第二級アミンや第四級塩への合成の途中で変化することが予想されるので、そのまま適用することはできない。著者らの検討では、第四級塩を GC の注入口で熱分解し *N*, *N*-ジアルキルメチルアミンとして分析する方法では、キャピラリーカラムを用いても *cis* 体、*trans* 体を分離することはできなかった。一方マスペクトルについては、EI, FAB スペクトルで両者を比較したが差がなかった。

そこで NMR 法について検討した。¹H-NMR では二重結合部のメチン及びその隣のメチレンのケミカルシ

フトは、400 MHz の装置を用いても *cis* 体と *trans* 体の分離は不充分であった。 ^{13}C -NMR については、130 ppm 付近の二重結合部のメチン炭素のケミカルシフトが *cis* 体と *trans* 体で分離したが、その差はわずかで充分な定量精度が得られなかった。次に二重結合の隣のメチレンについて比較したところ、以下に述べるように *cis* 体と *trans* 体でケミカルシフトに大きな差があることが分かり、定量法に使うことができた。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

(1) ジメチルジ(9-オクタデセニル)アンモニウム=クロリド：稲垣らの方法¹⁾で *N*, *N*-ジ(9-オクタデセニル)アミンを合成し、さらに第三級アミン化、第四級化を行った。すなわち市販オレイン酸(工業品グレード, GC 測定値; オレイン酸 69.5%, エライジン酸 6.1%)を酸化亜鉛触媒下でアンモニアと反応させ、ニトリルへと誘導する。これを Ni 触媒下で水素還元し, *N*, *N*-ジ(9-オクタデセニル)アミンとする。さらにホルムアルデヒドと水素を作用させ, *N*, *N*-ジ(9-オクタデセニル)メチルアミンとする。最後に塩化メチルと反応させ, ジメチルジ(9-オクタデセニル)アンモニウム=クロリドを得た。反応物は NaHCO_3 , NaCl 等の塩類を汙過して除去した後, 溶媒を 60°C, 減圧下で除き試料とした。

(2) パーム油から調製したメチルエステルについて(1)と同様にして第四級塩を調製した。

(3) パーム油から調製したメチルエステルを部分水素添加して, リノール酸メチルをオクタデセン酸メチルとしたものについて, (1)と同様にして第四級塩を調製した。

(4) オレイン酸 ガスクロ工業(株)

GC 純度 99.6%

(5) エライジン酸 "

GC 純度 99.6%

その他の試薬は市販特級品を用いた。

2.2 使用機器

(1) GSX-400 型 FT-NMR 日本電子(株)

(2) HP-5890 A 型ガスクロマトグラフ Hewlett Packard 社製

2.3 実験方法

(1) 試料 50~80 mg を外径 5 mm の試料管に取り, 重クロロホルム 0.5 mL を加えて溶解し, ^{13}C -NMR を測定した。分析モードは定量性を持たせるため, 非 NOE モードのゲート付きデカップリング法で行い, パルス角は 30 度, パルス繰り返し時間 2.5 s, 積算回数 1000 回, データポイントは 32 K で測定した。また, 解析上必要な場合は, CH 相関 2D-NMR を測定した。

(2) 原料脂肪酸の純度は, ジアゾメタン法によりメ

チルエステル化を行った後, 次の条件により GC 分析して求めた。

カラム; SP-2330, 内径 0.25 mm×長さ 30 m (SUP-ELCO 社製)

カラム温度; 190°C, キャリヤーガス; He

スプリット比; 100 : 1 注入口温度; 220°C, 検出器温度; 220°C

3 結果及び考察

3.1 脂肪酸標準品によるスペクトルの帰属

不飽和型第四級アンモニウム塩では *cis* 体, *trans* 体のおおの純品が得られにくいので, 代わって高純度の脂肪酸を用いて *cis* 体, *trans* 体のおおのスペクトルを帰属した。*cis* 体の標準品としてオレイン酸, *trans* 体の標準品としてエライジン酸を用いて ^{13}C -NMR, CH 相関 NMR を測定した。CH 相関 NMR スペクトルを Fig.-1, 2 に示す。

cis 体, *trans* 体の二重結合のメチンは, おおの 130 ppm 付近に接近した 2 本のシグナルを示している。これらのシグナルから両者を定量するのは精度的に不充分である。これに対して二重結合の両側のメチレンに着目すると, プロトンの 2 ppm に交差する炭素のケミカルシフトは, *cis* 体が 27.2 ppm, *trans* 体が 32.6 ppm である。これらの解析結果を Tabel-1 に示す。

cis 体と *trans* 体で二重結合のメチレン炭素のケミカルシフトは極めて接近しており, 定量の目的には不充分であるが, β 位のメチレン炭素は おおの 27.2 ppm, 32.6 ppm と大きく離れており *cis-trans* 比の判別に使えることが分かった。これらのケミカルシフトの違いは, *cis* 体における立体的込み合いによる高磁場シフトと考えられる。

3.2 定 量 性

オレイン酸とエライジン酸を種々の比率に混合して ^{13}C -NMR を測定し, *cis* 体に基づく 27.2 ppm と *trans* 体に基づく 32.6 ppm のシグナルの積分強度より定量を行った。これらの ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.-3 に, 定量結果を Table-2 に示す。

配合値と NMR 測定値はよく一致した。繰り返し測定の変動係数も 2.5% 以下と良好であった。以上により *cis* 体と *trans* 体の比率が ^{13}C -NMR で精度良く求められることが分かった。

3.3 各種不飽和型第四級アンモニウム塩への適用

ジメチルジ(9-オクタデセニル)アンモニウム=クロリドの ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.-4 に示す。二重結合から β 位のメチレンのケミカルシフトは脂肪酸の場合と同様である。稲垣らの方法¹⁾で合成した不飽和型第四級アンモニウム塩数ロットについて, 本法を適用した結果を Table-3 に示す。測定した試料については,

Fig.-1 CH correlation NMR spectrum of oleic acid.

Fig.-2 CH correlation NMR spectrum of elaidic acid.

trans 体の比率は 18~37% の範囲であった。

3・3 不飽和型第四級アンモニウム塩の合成過程と *cis-trans* 比の変化

Fig.-3 ^{13}C -NMR spectrum of the mixture of oleic acid and elaidic acid. (methylene carbon region)

Fig.-4 ^{13}C -NMR spectrum of dioctadecenyl dimethyl ammonium chloride. (methylene carbon region except *N*-methylene)

脂肪酸からニトリル、アミンを経て第四級アンモニウム塩に至る合成のフローを Fig.-5 に示す。脂肪酸が不飽和タイプの場合はニトリル化の段階で *cis-trans* の異性化が起こるといわれている⁵⁾。

そこで不飽和型第四級塩合成のニトリル化を含めた各段階の試料を分析し、どの段階で異性化が起こるかを明らかにすることにした。併せて二重結合の減少のしかたも追跡した。出発原料に用いた市販オレイン酸のガスクロマトグラムを Fig.-6 に示す。オレイン酸含量が 69.5%，エライジン酸含量が 6.1% であった。さらに $\text{C}_{16:1}$ 、 $\text{C}_{18:2}$ を加えて計算した *cis-trans* 比は 92.8/7.2 であり、NMR による値 93.2/6.8 とほぼ一致した。合成過程の各段階でサンプリングを行い、 ^{13}C -NMR により *cis-trans* 比を測定した。結果を Table-4 に示す。

cis 体から *trans* 体への異性化が第二級アミン化、第三級アミン化の各段階で認められる。特に第二級アミン化の段階でその傾向が大きい。また、 ^{13}C -NMR のアルキル基末端メチルと二重結合部の 2 個の炭素の比でみた不飽和度の変化は、同じく第二級アミン化の段階で著しい。これらのことは、ニトリル基の選択的還元を目的としている工程で、一部の二重結合の還元及び *cis* 体→

Table-1 Assignment of the signals in the ^{13}C -NMR spectra of oleic acid and elaidic acid.

Chemical shift (ppm)		
Oleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{a}}{\text{CH}}=\overset{\text{a}}{\text{CH}}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{COOH}$	a : 129.7, 130.0 b : 27.2
Elaidic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{c}}{\text{CH}}=\overset{\text{c}}{\text{CH}}-\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{COOH}$	c : 130.2, 130.5 d : 32.6

Table-3 *Cis-trans* ratio of some unsaturated dialkyl dimethyl ammonium chlorides.

Samples	<i>cis-trans</i> ratio
1. Lot A (from oleic acid)	81.7/18.3
2. Lot B (")	68.0/32.0
3. Lot C (")	80.7/19.3
4. Lot D (")	78.0/22.0
5. Lot E (from palm methyl ester)	77.7/22.3
6. Lot F (from partially hydrogenated palm methyl ester)	62.8/37.2

Table-2 Analytical results of the fatty acid standard mixture by ^{13}C -NMR. (*cis-trans* ratio)

Repetition Added		Found (mol%)						Coefficient of variation (%)
		1	2	3	4	5	Ave.	
Oleic acid Elaidic acid	69.9	69.3	68.9	68.9	69.0	70.7	69.4	1.1
	30.1	30.7	31.1	31.1	31.0	29.3	30.6	2.5
	48.4	48.6	48.5	49.2	48.1	49.5	48.8	1.2
	51.6	51.4	51.5	50.8	51.9	50.5	51.2	1.1
	30.7	30.3	31.0	29.7	30.8	29.5	30.3	2.2
	69.3	69.7	69.0	70.3	69.2	70.5	69.7	0.9

Fig.-5 Synthetic scheme of quaternary ammonium chloride. **Fig.-6** Gas chromatogram of methyl-esterified commercial oleic acid.

trans 体への異性化が避けられないことを示している。

なお本法は、脂肪酸、第四級塩以外の不飽和型の化合物に適用することが可能である。著者らが確認したところでは、市販のトリオレイン、オレイルアルコール、オレイルアミン等の化合物の *cis-trans* 比の分析に適用できる。また本法は 200 MHz (カーボンの共鳴周波数 50 MHz), 90 MHz (同 22.5 MHz) の装置でも測定可

能である。

4 結 言

不飽和型第四級塩の ^{13}C -NMR において、二重結合部のメチンの両隣のメチレン炭素のケミカルシフトが *cis* 体で 27.2 ppm, *trans* 体で 32.6 ppm と大きく異なることを見いだした。オレイン酸とエライジン酸の標準

Table-4 *Cis-trans* ratio of intermediates in the synthesis of dioctadecenyl dimethyl ammonium chloride.
upper; *cis-trans* ratio, lower; unsaturation*

Intermediate Starting material	Starting material RCOOH or RCOOCH ₃	Crude nitrile RCN	Distilled nitrile RCN	Secondary amine $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	Tertiary amine $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	Quaternary Salt $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \cdot \text{Cl}^-$
1. Oleic acid	92.2/7.8 90.0	89.9/10.1 90.5	89.3/10.7 88.4	79.3/20.7 79.4	78.0/22.0 79.7	78.0/22.0 76.1
2. Methyl oleate from palm oil	99.8/0.2 112.3	92.4/7.6 102.7	94.1/5.9 105.2	79.0/21.0 87.8	77.9/22.1 79.3	77.7/22.3 75.8
3. Partially hydro- genated methylole- ate from palm oil	74.2/25.8 87.9	74.4/25.6 87.1	73.9/26.1 89.4	67.2/32.8 80.5	65.2/34.8 77.5	62.8/37.2 75.3

* stearyl group=0, oleyl group=100, linoleic group=200.

配合品の両シグナルの積分強度を測定したところ、配合値にはほぼ一致する結果が得られた。本法により原料オレイン酸（及びパーム脂肪酸メチルエステル）からニトリル、第二級アミン、第三級アミン、第四級塩と合成の各段階の *cis/trans* 比を分析した結果、第二級アミン化において *cis* 体が減少し *trans* 体が増加する傾向がみられた。また不飽和型第四級塩6品の分析を行ったところ、*trans* 体は18%～37%の範囲であった。

〔平成2年(1990年)7月4日受理〕

文 献

- 1) 稲垣毅夫, 深沢 哲, 山岸 弘, 公開特許, 昭62-175445
- 2) 猪腰淳一, 清水一雄, 三浦康弘, 山村正明, 村田守康, 繊維学会予稿集, (1989) 1 A 01
- 3) 小川康昭, 北村誠男, 調子康雄, 公開特許, 平1-93515
- 4) 舟阪 渡, 池川信夫, “最近ガスクロマトグラフィーII 応用編”, 広川書店, p.654
- 5) W. Jerzykiewicz, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1932 (1988)