ロウのエステル基交換 (第2報)

ロウとトリアセチンのエステル基交換

立石悌三郎*・岡本能樹*・櫻井 洗*

Interesterification of Wax. II.

Interesterification of Wax and Triacetin

Teisaburō TATEISHI, Yoshiki OKAMOTO and Hiroshi SAKURAI

緒 言

第1報¹⁾において著者らはロウとグリセリンのエステル基交換について研究を行ない、溶媒を用いて均一相として反応を行なえば容易にモノグリセリドが好収量で得られることを報告した。本報ではそれに引続いてロウとトリアセチンとのエステル基交換についての研究の結果を報告する。トリアセチンとトリグリセリドのエステル基交換は、アセトグリセリドを合成する一つの方法としてすでに Baur ら²⁾ によって研究されているが、著者らはロウとトリアセチンとのエステル基交換について、その反応条件、すなわち反応温度、時間さらにその組成脂肪酸の相違がどのように、反応に影響を及ぼすかを明らかにした。またある一定の条件において反応を行なうとき、トリアセチンとロウのエステル基交換が完全な無差別分布の法則に従うか否か、さらにそれに及ぼす反応温度の影響について検討を行なった。

実 験 の 部

1. 試 薬

トリアセチンは約5%の無水酢酸ナトリウムを触媒として、沸点近くまで加熱した無水酢酸に理論量の脱水グリセリンを少量ずつ滴下して加えた後、約2hr加熱した後、反応混合物に飽和食塩水を加えてベンゼンで抽出し、アルカリ洗浄後、ベンゼンを留去し、減圧で蒸留精製した。沸点 154~155°C/21 mmHg, 収量 83%。

ラウリン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸のセチルエステルは前報と同様の方法で合成し、分子蒸留、およびメチルエチルケトンから再結晶を行なって精製した。性状を表-1に示す。

マッコウ鯨脳油は市販のものをを用いた。その固体ロウおよび液体ロウは脳油を分子蒸留し、そのロウ部をメチ

表-1

脂肪酸エステル	融点 (°C)	酸価	ケン化価 (理論値)	アセチル価
ラウリン酸セチル	39.5~39.9	0.02	131.0(132.1)	0.0
パルミチン酸セチル	51.6~52.2	0.03	115.8(116.7)	0.3
ステアリン酸セチル	51.8~52.6	0.02	111.2(110.3)	1.2

ルエチルケトンで分別結晶して得たもので、それぞれの性状は表-2に示すとおりである。

表-2

試 料	融点 (°C)	酸価	ヨウ素価	ケン化価	グリセリン含有率 (%)
マッコウ鯨脳油	20.8~29.1	0.4	59.4	145.5	3.10
“ 固体ロウ	40.2~43.1	0.0	2.2	122.0	0.80
“ 液体ロウ	1.8~4.0	0.0	69.0	117.1	1.23

ベンゼン、トルエンおよびキシレンは濃硫酸で処理し、金属ナトリウムを用いて脱水、蒸留精製した。

ナトリウムメチラートのキシレン、トルエンおよびベンゼン懸濁液は常法に従い、粉末ナトリウムメチラートはキシレン懸濁液から常温でキシレンを減圧留去し調製した。

2. 実験操作

温度計、カキマゼ機、塩化カルシウム管を付けた還流冷却器をとり付けた 100 cc の三口フラスコに、所定量のロウ、トリアセチン、および溶媒を用いる実験では溶媒を加え、所定の温度まで加熱してから触媒としてエステル量に対して約0.2%のナトリウムメチラートを含む懸濁液2ccを加える(懸濁溶剤は反応溶剤と同種のもの、溶媒を用いない実験では粉末状のものをを用いる)。反応温度を±0.5°C以内に保ち、はげしくかきまぜて反応を行なった。反応後反応混合物を10%塩酸水溶液に注加して触媒を中和し、充分水洗し、多量の水で数回煮沸し、溶媒を留去するとともに水への溶解性を利用し、未反応のトリアセチンを除去し、つぎに石油エーテルで抽出し、充分に水洗を行なって乾燥し、減圧で石油エー

* 大阪大学産業科学研究所 (堺市北花田町 555)
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

テルを留去して生成物を得た。この方法は、このようにして得られた生成物に再び適量のトリアセチンを混入して同処理を行なった場合、再現性のあるグリセリン含有率を与えること、およびこの生成物を高真空蒸留した場合もトリアセチンが蒸留されてこないことによって、未反応のトリアセチンの除去法として完全であることを認めた。ロウと反応したトリアセチン量は未反応のトリアセチンを完全に除去した生成物をケン化分解し結合グリセリンを水で溶出して、グリセリン量を測定しこれから計算した。

3. 実験結果と考察

1) 溶媒の種類および量の反応に及ぼす影響

ロウとトリアセチンは室温 (18°C) では均一に溶けにくいので、溶媒としてベンゼン、トルエンおよびキシレンを用いて反応を行なった。4.2 g のラウリン酸セチルと 10.9 g のトリアセチン (モル比で 1:5) の混合物に 20 g の溶媒を加え、触媒として 0.2% のナトリウムメチラートを加えて 87°C で 2 hr かきまぜた。生成物のグリセリン含有率 (%) は表-3 のとおりである。

表-3

溶媒の種類	生成物のグリセリン含有率 (%)
ベンゼン	8.8
トルエン	8.9
キシレン	9.0

表-4

溶媒量 (g)	生成物のグリセリン含有率 (%)
0	8.0
10	8.8
20	8.6
40	8.8

つぎに溶媒量の影響をみた。上記と同じ条件で、溶媒としてトルエンを用いて反応を行なった結果を表-4 に示す。

表-3、表-4 からこのような反応条件では溶媒の種類および量は反応結果に大きい影響を与えず、また溶媒を用いなくても同様に反応が進行することを知った。しかし溶媒を用いない場合、生成物のグリセリン含有率は同実験を 4 回行なった結果 8.8~7.2% の範囲のバラツキを持ち、上記の結果はそれを平均したものである。この原因は試薬の器壁への付着であると考えられる。それゆえ以下の実験では、トルエンを溶媒として用いることにした。

2) 温度の影響

9.6 g のパルミチン酸セチルと 21.8 g のトリアセチン (モル比で 1:5) を 40 g のトルエンを溶媒として 50°, 87° および 120°C で反応した。触媒を加えてから 5, 15, 30, 60, 120 min 後に、反応混合物 5 cc を取り出して分析した。反応の経過は図-1 に示すとおりである。

図-1 から温度の上昇とともに反応速度は大に、平衡時におけるグリセリン含有率すなわちトリアセチンの反応率も増加することが認められた。

3) 生成物の組成分布に対する考察

図-1

エステル結合がすべて同一の反応性を持つと仮定すると、反応混合物の各成分が完全に無差別分布の状態にエステル基交換された場合の各組成は、計算で求めることができる。図-2 は横軸に反応に用いたロウ (A) とトリアセチンのモル比を、縦軸に各成分の組成を示した。図-3 は横軸に反応に用いたパルミチン酸セチル (A) とトリアセチンのモル比を、縦軸に各成分の重量組成を示した。図-4 は図-3 の組成から遊離のトリアセチン (B) を除去した場合の生成物の重量組成を示した。図-5 の曲線 I は図-4 に示した生成物から結合グリセリンの含有量の変化だけを取り出して wt % で示した。これに対してパルミチン酸セチル 9.6 g, トルエン (150°C の反応ではキシレン) 40 g を用い、トリアセチンを種々のモル比で加えて、50°, 87°, 120° および 150°C の各温度で実験を行なった結果を図-5 に示す。これらの実験結果より、第一に反応温度の上昇とともにトリアセチンの反応量が増加し、理論上の無差別分布の状態に近づくこと、第二にトリアセチンの使用量がロウに対して多い

図-2

図-3

図-4

図-5

場合は無差別分布に近いグリセリン含有率を示すが、少ないとその差が大きくなることが認められた。これらはロウのエステル基結合およびトリアセチンの第一、第二アルコールのエステル基結合における反応性の差、さらにトリアセチンの1個のエステル基が長鎖脂肪酸で置換された場合に他の2個のエステル基に及ぼす影響など

が、すべてのエステル基が等しい反応性を持つと仮定して求めた計算値との差の生ずる原因と考えられる。いい換えれば温度の上昇とともに各エステル基の反応性が等しくなる傾向にあること、およびトリアセチンの量が多い場合、生成するのが主としてジアセトパルミチン(D)であるのに対し、量が少なくなるにつれてアセトジパルミチン(E)あるいはトリパルミチン(F)の生成が多くなる傾向にあるのがこれらの差をつくる原因と考えられる。すべてのエステル基が等しい反応性を持つトリグリセリド間におけるエステル基交換では、無差別分布が成立するのと比べて興味ある問題と考えられる(酢酸セチル(C))。

4) ロウの脂肪酸の反応に及ぼす影響

ロウの脂肪酸の炭素数の差異がエステル基交換に及ぼす影響を知るため、ラウリン酸、パルミチン酸、およびステアリン酸のセチルアルコールエステルについて反応経過の差異を実験した。

21.8 gのトリアセチンに対し、それぞれのロウをモル比で1/5だけ加え、溶媒として40 gのトルエンを使用して、2)と同様に反応を行なった。その結果を図-6に示す。

図-6

図-6では各ロウの反応性を比較検討し得るように、縦軸に反応に用いたトリアセチンに対する反応したトリアセチンのモル%を生成物のグリセリン含有率から計算で求めて示した。ロウとトリアセチンの反応速度は平衡に達する時間ではステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸の順に炭素数の少なくなるほど速くなる。平衡に達した段階ではラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の順に反応率が大きいという興味ある結果が得られ

た。また 図-6 の 17.54% はパルミチン酸セチルとトリアセチンを 1:5 のモル比で反応したときに完全に無差別にエステル基交換されたときのトリアセチンの反応率の理論値である。

5) 天然ロウとトリアセチンのエステル基交換

天然ロウとトリアセチンがどのように反応するかを知るために、マッコウ鯨脳油 (II), その固体ロウ (III), 液体ロウ (I) について上記と同様の実験を行なった。10.0g のロウと 10.0g のトリアセチンにトルエン 20g を溶媒として加え、120°C で 4) と同様に反応を行なった結果を 図-7 に示す。

図-7

つぎにロウの量を 10.0g と一定にしてトリアセチンの量を変えて上記と同じ条件で反応を行なった結果を表-5 に示す。

いずれの場合も合成ロウと同様に容易に反応は進行することがわかった。固体ロウの原試料のグリセリン量を無視して、全部ロウよりなっていると考えるとそのケン化

表-5

ロウ	トリアセチン (g)	生成物のグリセリン含有率 (%)
マッコウ鯨脳油	5.0	9.9
	10.0	12.8
	20.0	13.4
	30.0	13.6
固体ロウ	10.0	7.3
	20.0	11.8
液体ロウ	10.0	8.5
	20.0	12.4

価から平均分子量を求めると 459.9 となり、一方ロウとトリアセチンの 1:1 の重量比はモル比に換算すると約 1:2 となり、パルミチン酸セチルでは 7.2% のグリセリン含有率を示すが固体ロウは 7.3% であるからほぼ同一の反応性を持つことがわかった。

総 括

ロウとトリアセチンはナトリウムメチラートを触媒として反応を行なえば容易にエステル基交換を行なう。反応温度の上昇は反応速度、および反応率を増大し、反応温度の上昇とともにしだいに確率的無差別分布に近づくことを認めた。組成脂肪酸の炭素数の異なるロウについて研究した結果、炭素鎖の長いものほど、反応速度は小さいが、平衡時における反応率は炭素鎖の短いものよりも大きくなることがわかった。また天然のマッコウ鯨ロウについても合成ロウと同様の反応性を示すことを認めた。

昭和 33 年 4 月、日化第 11 年会講演。

(昭和 34 年 5 月 6 日受理)

文 献

- 1) 桜井, 岡本, 本誌, **7**, 14 (1957)
- 2) F.J. Baur, *J. Am. Oil. Chemist's Soc.*, **31**, 147 (1954)
- 3) F.J. Baur, *ibid.*, **31**, 196 (1954)