

ノート

ダイマー酸の脂肪酸組成について

出来三男^{*}大野幸雄^{*}

1. 緒 言

工業用脂肪酸を熱重合することによって製造された脂肪酸の二量体および三量体は Classification Opinion により関税率表第 15.10 の脂肪性の酸に分類せず、第 38.19 に分類されるためその組成分析を必要とする。

二量体および多量体は直鎖不飽和脂肪酸の熱重合によって生成されたものであり、分子量が大きく、通常の高級脂肪酸に比較して分析上色々な困難が伴う。これまで二量体および多量体の分離分析に減圧蒸留法やマイクロ分子蒸留法が行なわれてきたが、これらの方法は分析に長時間を要すること、および蒸留中における試料の熱分解、重合反応等が起る危険があるため満足すべき方法とはいえない。最近薄層クロマトグラフィー¹⁾やガスクロマトグラフィー²⁾による多量体の分析が報告されているがその数は少ない。橋本ら³⁾はリノール酸メチルエステル二量体をガスクロマトグラフィーにより分離定量し良好な結果を得ている。

筆者らは輸入品 Empol 1022 について、薄層クロマトグラフィー・ガスクロマトグラフィー、質量分析計および核磁気共鳴装置を用いてその脂肪酸組成と多量体の構造について検討し二・三の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の性状

Empol1022 (輸入品) は淡黄褐色で粘稠な液体、 n_D^{20} 1.4861, 鹼化価 199.3, 沃素価 76.9, 赤外線吸収スペクトルはオレイン酸のスペクトルに類似しており 968 cm^{-1} のトランス孤立二重結合の吸収は認められない(Fig.1)。紫外線吸収スペクトルは $226\text{ m}\mu$ に強い吸収を示しており共役ジェンの存在が推定される。

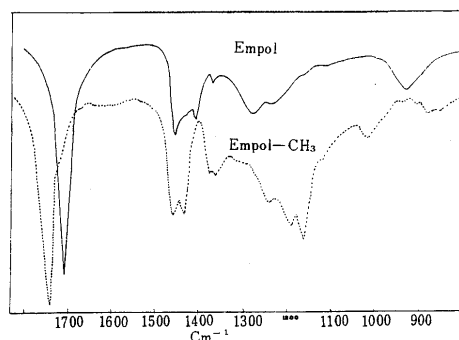


Figure 1. Infrared spectra of dimeric acid and its methyl ester

2.2 装置と測定条件

薄層クロマトグラフィー(TLC)：シリカゲル G を固定相担体とし、常法により厚さ 0.25 mm の薄層板を作成した。12%硝酸銀含浸、5%流動パラフィン含浸および Eastman Chromagram Sheet 6061 も薄層板として用いた。展開剤は石油エーテル-エチルエーテル(8：2)、ベンゼン、20%流動パラフィン含有石油エーテル-エチルエーテル(8：2)を用いた。顕色は沃素蒸気で行った。

赤外分光器：日立 225 型回折格子赤外分光器。

ガスクロマトグラフィー(GC)：柳本 GCG-5DH, 水素炎検出器, 測定条件： $150^{\circ}\text{C} \sim 310^{\circ}\text{C}$, $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温, He 15ml. 注入口温度 320°C , カラム長 75 cm ガラスカラム, SE30(5%), クロモソルブ W (60~80 メッシュ),

質量分析計：日立 RMU-6E, ガラス導入系により次の条件で測定した。イオン化電圧 70eV. Oven temp : main 250°C , sub. 230°C . Emission volt $0.03 \times 10\text{eV}$. 核磁気共鳴装置(NMR)：日立 R-20, 60MHz. Sweep width 600 Hz · Sweep time 250 sec. Time constant 0.05sec. Solvent CCl_4 , Reference TMS の条件で測定した。

2.3 メチルエステル化⁴⁾

試料 100~200mg を共栓フラスコにとり BF_3 -メタノール溶液 (BF_3 125g を 1l のメタノールに溶解) 3ml

^{*} 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

を加え約 80°Cの湯浴上で 10 分間還流したのち水を加えて過剰の BF_3 を分解し、石油エーテルを用いてメチルエステルを抽出した。メチルエステルは脱水してガスクロマトグラフィーの試料とした。メチルエステルの沃素価 66.9, n_D^{20} 1.4760,

3. 結果と考察

3・1 TLC による分離

試料を少量の石油エーテルに溶解し、各種展開剤を用い硝酸銀含浸および流動パラフィン含浸の薄層板による分離性状を比較した。Fig.2 に示したように、シリカゲルのみの通常のプレートではベンゼンを展開溶剤とするとテーリングが著しく R_f 0~0.3 に長い 1 個のスポットを示す。ベンゼンに非極性の石油エーテルを加えた溶剤ではテーリングが僅かに抑制されるが分離は充分でない。硝酸銀含浸の薄層板を用いると R_f 0.05~0.2 にスポットが現われるが、ベンゼンを含む溶剤では細長い 1 個のスポットしか示さない。硝酸銀含浸プレートは不飽和度の異なる物質間の相互分離に有効であるが、プレートの保存や展開を暗所で行なわねばならない不便さがある。流動パラフィン含浸のプレートを用い、20%流動パラフィンを含む石油エーテルエチルエーテル(8:2)を展開剤として逆相法により展開すると明瞭な 2 個のスポットを分離できた。

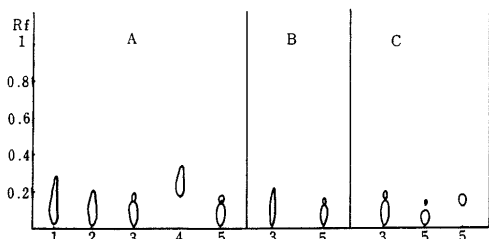


Figure2. Thin layer chromatograms of Empol with various solvent system
Solvent system : 1. benzene, 2. benzene-petroleum ether(8:2), 3. benzene-petroleum ether(7:3), 4. benzene-acetone(10:2), 5. petroleum ether-ethyl ether(7:3).
A : Silicagel G, B : Silicagel G impregnated with 12% AgNO_3 , C : Silicagel G impregnate with 5% nujol

これに対して試料のメチルエステル化物の TLC は、Fig.3 に示したように流動パラフィン含浸プレートにより 4 個のスポットを分離した。このうち R_f 0.05 と、 R_f 0.16 のスポットは未エステル化物のスポットであり、 BF_3 -メタノールによるエステル化反応を 30 分間続けたものでも僅かに未エステル化物が検出された。標準品との比較により R_f 0.16 はオレイン酸、 R_f 0.52 はオ

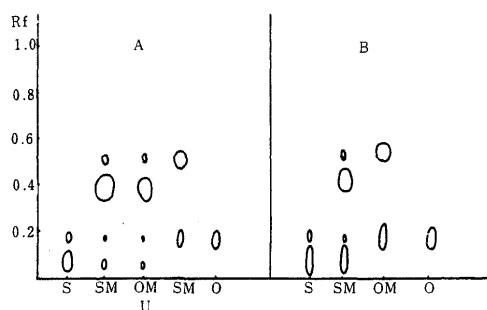


Figure3. Thin layer chromatograms of methyl ester of Empol
A: Silicagel G impregnated with 5% nujol
B: Silicagel G impregnated with 12% AgNO_3
Solvent: Petroleum ether contained 20% nujol-ethyl ether(8:2)
S: Empole, SM: methyl ester of Empol, SMU: methyl ester of Empol from urea adduct
OM: standard of methyl oleate, O: standard of oleic acid

レイン酸メチルであることを確認した。このように酸として分離するよりもメチルエステルとして分離するほうが相互分離を高めることを知った。Eastman Chromagram Sheet を 5%流動パラフィンを含む石油エーテルに浸漬したのち乾燥したプレートを用い試料およびそのメチルエステルを逆相法で展開し、沃素蒸気で顕色させてスポットの大きさを自記濃度計で測定した。その結果を Fig.4 に示した。

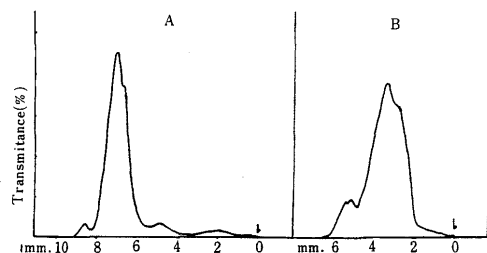


Figure4. Curves of thin layer chromatograms of Empol and its methyl ester measured by densitometer
A: Methyl ester of Empol
B: Empol
660m μ filter, slit width 6 mm.

積分計により試料から分離した各スポットの相対面積比を求めると、 R_f 0.05 スポットは 91%, R_f 0.16 は 9%であった。

3・2 GC による分離

高級脂肪酸は蒸気圧が低くそのまゝでは GC による分離は困難である。最近 Metcalfe⁵⁾ はリン酸処理カラ

ムを用いて遊離脂肪酸を分離しているが、高級脂肪酸はエステル化して GC により分離するのが一般的である。橋本らは分子量の大きい二量体をメチルエステルとして GC により分離定量している。筆者らも試料をメチルエステル化し、これを GC で分離した。気化を完全にするため注入口の温度を 320℃ とした。SE30(5%) を固定液相とし 200℃ から 8℃/min で昇温したときの結果を Fig.5 に示した。

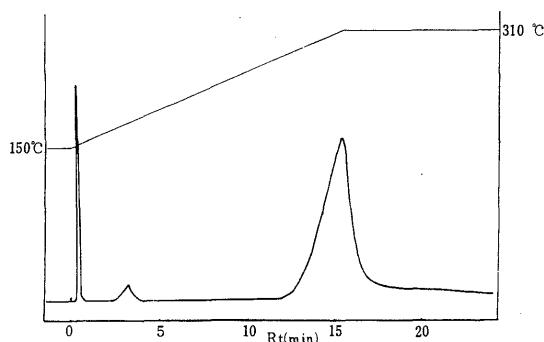


Figure5. Gaschromatogram of methyl ester of Empol
Column: SE30(5%), 75 cm; column temp 150°C to 310°C, programing 8°C/min, carrier gas He 15 ml/min, hydrogen frame detector, injection temperature 320°C

Fig.5 で判るように、2 個のピークを検出するがこれらのピークもかなりブロードである。保持時間(Rt)

3 分間で現われるピークは標準モノオレイン酸メチルのピークと重なる。Rt=15 の巾広いピークは主成分をなしており、橋本ら³⁾の結果と比較して二量体によるものと考えられる。固定液相としてバースアミド、アピエゾングリース L および DEGS を用いたがモノオレイン酸メチルのピークしか検出できなかった。また TMS 誘導体について分離を試みたが良好な結果は得られなかった。

3・3 マススペクトルによる分析

試料のメチルエステルは GC により二つの成分に分離できたが Rt15 のピークの同定は不充分であった。また TLC による分離も標準品による確認は行っていない。そこでこれらの成分を確認するため試料のメチルエステルについてカラムクロマトおよび TLC で分離した成分についてガラス導入系により 2.2 の条件で測定した。

試料はメチルエステル化後予めカラムクロマトグラフにより石油エーテル溶出分とエチルエーテル溶出分に分別した。石油エーテル溶出分は TLC により単一スポットを与える。エチルエーテル溶出分は未エステルの遊離脂肪酸が混在するためさらに TLC で分離し、Rf0.4 附近のスポットを採取し、エチルエーテルで溶出したものを使用した (Fig.2.Fraction4 成分)

試料のメチルエステルおよびエチルエーテルの溶出分(Fraction4)のマススペクトルを Fig.6 に示した。

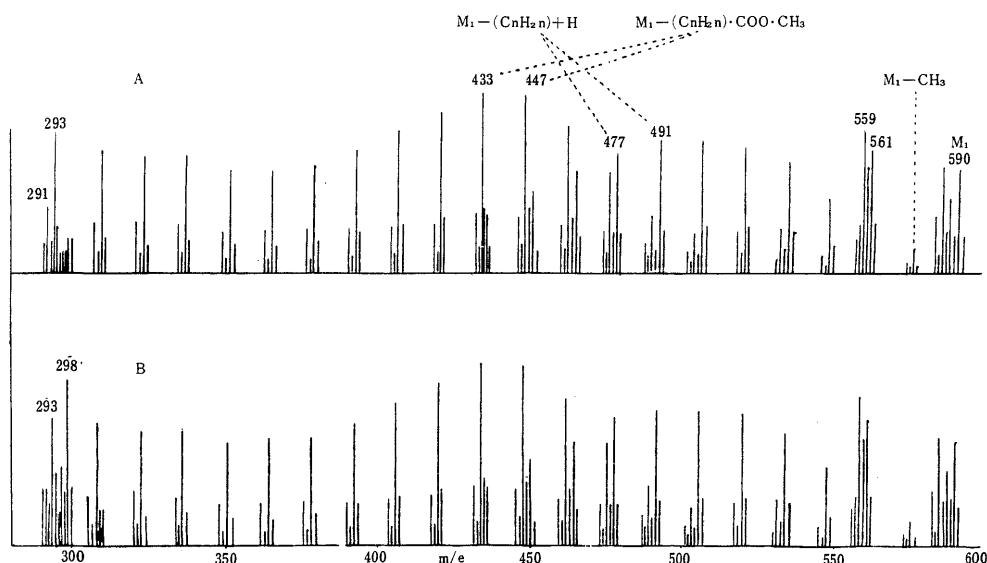


Figure6. Mass spectra of specimens
Ionization voltage:70Evolt, Oven temperature : main 250°C, 230°C, Emission voltage:0.03 x 10 Evolt, A.Methyl ester of Empol, B. Fraction of ethyl ether extraction

試料のメチルエステルと Fraction4 成分のスペクトルパターンは類似しており、最高質量 m/e 590 はそれが C_{18} モノエン脂肪酸の二量体 C_{36} のメチルエステルであることを示す。 m/e 584~590 に 2 質量数ずつ少ない 4 本のピークが現われる。 m/e 590 と m/e 586 のピーク強度はほぼ等しく、 m/e 588, 584 の約 2 倍の強度を示している。 m/e 586 のピークから共役ジェン酸メチル二量体の存在を考えなければならないが、 m/e 561 以下のピークが m/e 586(M_2)の開裂によるものとして説明できない。各出現ピークについて解析すると、 m/e 575 は M_1-CH_3 であり、 M_1-OCH_3 に帰属される m/e 559 のピーク強度は大きい。 m/e 560 は M_1-2CH_3 フラグメント成分を含むことから二量体の存在を示唆するものである。アルキル基の離脱による各フラグメントイオン

は $M_1-C_nH_{2n}+H$ として m/e 547, 533, 519 等に規則的に現われており、これらのピークは、 $M_1-C_7H_{15}$ のピークを頂点として両側の 14 質量数差のピーク強度は減少している。二重結合を含む長鎖アルキルにおいては二重結合から β 位の結合が開裂し易いことからこれらの現象を説明できる。他方 $M_1-C_nH_{2n}\cdot COOCH_3$ の離脱によるフラグメントイオンも同様な傾向を示しており、 m/e 433($M_1-(CH_2)_6COOCH_3$)のピークを最高として両側の 14 質量数差のピーク強度は減少している。

また $M_{1/2}$ のピーク強度は極めて弱く、このことは二量体の結合が $-C-C-$ の直鎖状のみでないことを示すものである。

カラムクロマトグラフィーによる石油エーテル溶出成分のマスペクトルを Fig.7 に示した。

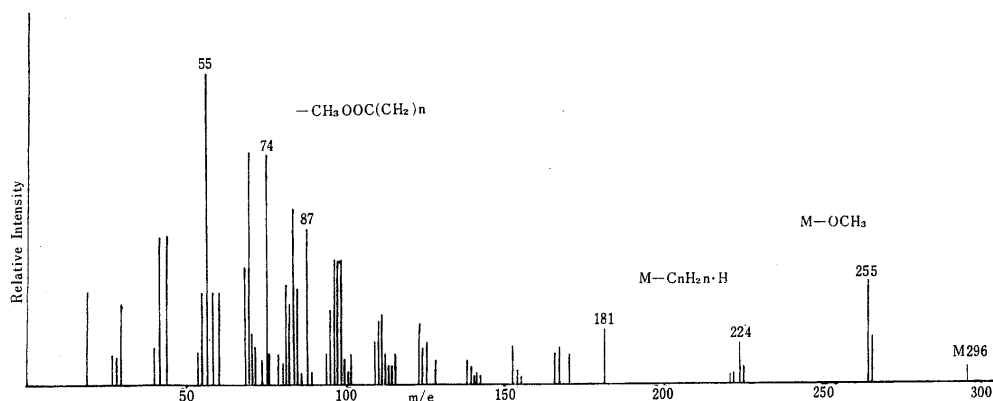


Figure7. Mass spectre of petrolume ether eluent.

Measurment conditions are same as in figure.9.

Fig.7 からわかるように、 m/e 296 に C_{18} モノエン酸メチルの M ピークが認められる。 m/e 265 は $M-OCH_3$ によるものであり、 m/e 224, 181 等に $M-C_nH_{2n}+H$ の各フラグメントピークが現われている。 m/e 87 はメトキシカルボニルを含むフラグメントピークであり、環状せん移状態を経て生成される $CH_3-O-C\begin{smallmatrix} CH_2 \\ OH \end{smallmatrix}$ のピークが m/e 74, に現われており、 m/e 55 がベースピークとなっている。このようなことから石油エーテル溶出分はオレイン酸メチルであると確認した。

3・4 NMR による分析

内径 3 mm の試料管を回転させ、固定周波数 60MHz。室温 20°C で測定した。試料は四塩化炭素溶液とし、基準物質としてテトラメチルシラン(TMS)を添加して測定し、化学シフトは τ 値で示した。試料の NMR スペクトルを Fig.9 に示した。

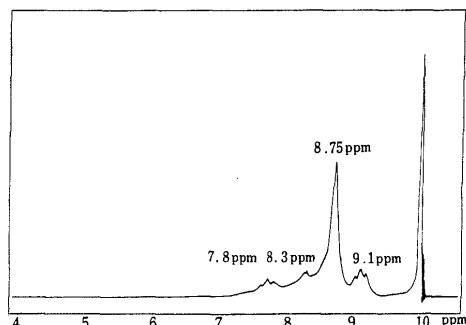


Figure8. NMR spectre of Empol

Frequency;60 MHz, Solvent:CCl₄, Reference : TMS, Sweep width : 600 Hz, Sweep time 250 sec., Time constant 0.05 sec.

8.75ppm のシグナルはカルボニル基に対して δ 位以上離れた $-C-CH_2-C-$ によるものであり、最も高磁場側にある 9.1ppm の triplet は末端 CH_3-C- に帰

属される。7.8ppm のシグナルはカルボキシル基に対して α 位のプロトンであり隣りのメチレンプロトンにより triplet になっている。8.3ppm のシグナルはカルボキシル基に対して α 位のプロトンより高磁場にシフトしていることから β 位の $-\text{CH}_2-$ と考えられる。

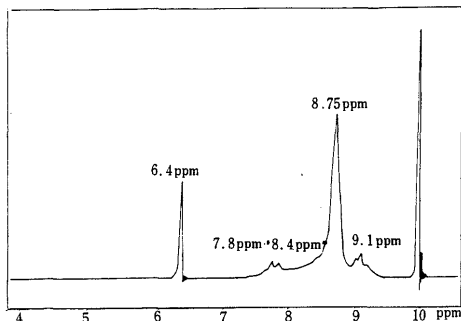


Figure 9. NMR spectra of methyl ester of Empol
Frequency : 60 MHz, Solvent : CCl_4 ,
Reference: TMS, Sweep width: 600 Hz,
Sweep time 250 sec., Time constant
0.005 sec.

試料のメチルエステルの NMR スペクトルは Fig. 10 に示したように 6.4ppm に $-\text{OCH}_3$ のプロトンによる明瞭な singlet が観察される。このスペクトルをオレイン酸メチルのそれと比較すると、オレイン酸メチルの cis 二重結合の $-\text{CH}=\text{CH}-$ プロトンに基づく 4.72 ppm のシグナルと二量結合に隣接する $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ の

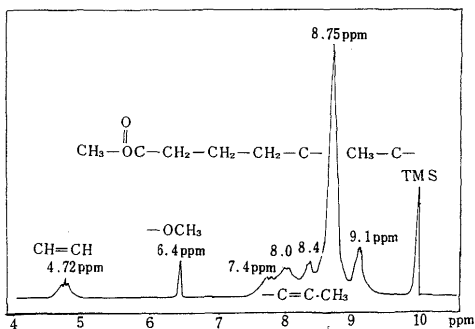
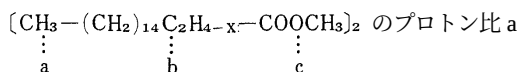


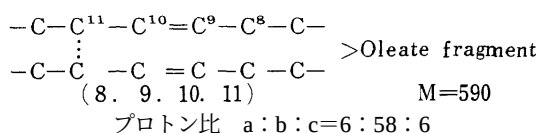
Figure 10. NMR spectre of methyl oleate standard
Frequency : 60 MHz, Solvent : CCl_4 ,
Reference: TMS, Sweep width: 600 Hz,
Sweep time 250 sec., Time constant
0.05 sec.

メチレンプロトン 8.0ppm に相違がみられる。

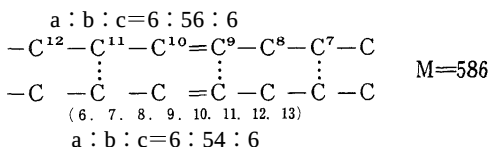
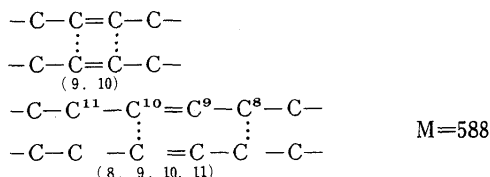
試料のメチルエステルの NMR スペクトルで 8.0ppm と、4.72ppm のシグナルが認められないのは単量体フラグメントの二重結合($\text{C}_9, \text{C}_{10}$)の位置で四員環を作るような形で結合している可能性を示している。また、試料のメチルエステルのシグナル積分強度から



: b : c を求めると a : b : c = 6 : 57 : 6 となり、この結果は試料のメチルエステルが高い沃素価をもつことを考慮すると二量体の結合が



の炭素-炭素の直鎖結合だけでなく



の環構造をとっていると考えればマススペクトルの結果とも矛盾しない。

4. 総 括

輸入品ダイマー酸の脂肪酸組成について TLC, GC により分析し二成分を分離した。これらの成分を NMR およびマススペクトルにより分析しモノオレイン酸と結合位置を異にするオレイン酸二量体混合物であることを確認した。さらに NMR およびマススペクトルによる解析から二量体の結合位置について検討し非環状の炭素-炭素結合によるほか $\text{C}_9, \text{C}_{10}$ の環状結合の存在する可能性も考えた。

文 献

- 1) R. F. Paschke, L. E. Peterson, D. H. Wheeler ; J. Am. oil Chemist's Soc. ; 41, 723 (1964)
- 2) D. Firston ; ibid 40, 247 (1963)
- 3) 橋本, 鈴木, 田辺 : 油化学 17 299 (1968)
- 4) L. D Metcalfe, A. A. Schmitz : Anal. Chem., 33, 363 (1961)
- 5) L. D. Metcalfe, Nature 188, 142 (1960)

Fatty acids compositions in Dimeric Acid

Mitsuo DEKI and Yukio ONO
Central laboratory of Customs
531 Iwase Matsudo City

— Received Feb. 10. 1969 —