

油脂の加水分解に関する研究

(第2報) 有機溶媒系における蛹油の鹼化速度について

古 賀 克 也

Studies on the Hydrolysis of Fats and Oils

II. On the Velocity of Saponification of Chrysalis Oil in the Organic Solvent System

Katsuya KOGA

(Laboratory of Sericultural Chemistry)

油脂の加水分解に関しては古くから数多くの研究がなされているがその反応様式は段階的に進行するものとなす説が多い。FANTO, MARCUSSON, BALBIANO, BAUER はそれぞれの実験結果より4分子反応を提唱しまたは支持した。GRUN, GEITEL, LEWKOWITSCH, WEGSCHNEIDER, TREUB は2分子並びに3分子反応を提唱し、他方 STRIDER, KELLNER は鹼化の条件で4分子反応あるいは2分子並びに3分子反応と主張した。ANDERSON & BROWN⁽¹⁾ はアミルアルコール中での数種の植物油の鹼化を2分子反応と述べ、上野⁽²⁾ はベンゼン・アルコール系での硬化動植物油の鹼化速度を測り同じく2分子反応に一致すると述べた。

著者は蚕蛹油を用い有機溶媒系における鹼化を緩和な条件で行い、稀薄濃度では両氏と異なり2分子反応には一致しない結果が得られた。さらに異種溶媒間の関係はトリグリセライドの段階的分解研究の基礎資料ともなると思われるので報告する。

試料並びに方法

試料油；前報⁽³⁾と同じく硫酸一酸性白土—アルカリ精製処理を行つた蚕蛹油を用いた。

鹼化速度の測定；上野⁽²⁾の方法に準ずる他さらに条件を変更して行つた。

(i) 精製油 5.5 cc を定容 500 cc 円底 フラスコに精取しベンゼン 125 cc に溶かしこれにエタノール性及びメタノール性加里溶液 (0.4 N, 0.2 N 濃度) をそれぞれ 125 cc 宛注加し精密恒温水槽中で 20°C に保温しつつ静置し 30 分 毎にその 25 cc を採り、これに解離誤差を防ぐため中性エタノール 60 cc を加えた後、0.2 N-HCl で滴定した。指示薬としてはフェノールフタレンは不適當であつたため 0.75 % Alkali Blue 6 B in alc. を用いた。本条件は第1表 (A) (B) (C) (D) に用いた。

(ii) 精製油が少なかつたため 0.1 N—アルコール性加里による鹼化は油 3 cc, ベンゼン 60 cc, アルコール性加里溶液 60 cc を用い滴定用に 15 cc を採つた。滴定は 0.1 N-HCl によつた。本条件は第1表 (E) (F) に用いた。

(iii) 溶剤の変化をみるためベンゼンの代りにブタノールを用いブタノール性加里液 (0.2 N, 0.1 N 濃度) で鹼化を行つた。液量条件は (ii) と同一である。本条件は第1表 (G) (H) に用いた。

精製油その他溶液の採取はすべて 20°C に保温した状態で行つた。

滴定値より未反応の苛性加里溶液の容量が知り得るのでその値より本鹼化反応を2分子反応に基づくものと仮定して次式により反応速度恒数を求めた。

$$k_{2nd} = \frac{\log a + \log (a_0 - a_\infty) - \log a_0 - \log (a - a_\infty)}{0.4343 a_\infty t}$$

k_{2nd} ; 二次反応速度恒数. a_0 ; 最初の採取液一定量中に存するアルコール性加里液の量. a ; t 分後の採取液一定量中に存するアルコール性加里液の残量. a_∞ ; 反応最終時の採取液一定量中に存するアルコール性加里液の残量. t ; 反応時間 (分)

油をベンゼン或いはブタノールに溶解するときは容積の増加あり, これにアルコール性加里液を注加後反応液を採取するさいには油の比重 ($d_{20}^{20} = 0.9207$) より計算し, 含油量を算出した. 苛性加里の反応量 (mg 数) と油の量より各時間における鹼化価を求めた.

0.4 N, 0.2 N 濃度のブタノール性及びプロパノール性加里はベンゼンに注加する時は不透明溶液を作り不均一系反応となつた.

他の溶剤の影響を知るためベンゼンの代りにアセトン, n -ヘキサンを用いたが蚕蛹油は前者には不溶, 後者には易溶だがアルコール性加里液と2相を形成し実験上不可であつた.

結果並びに考察

各条件下におけるアルコール性加里液の残量, 二次反応速度恒数として計算した値及び各時間における鹼化価を第1表に示した. 鹼化価曲線を Fig. 1, 2, 3 に示した.

Table 1. The velocity of saponification and saponification value in different solvent systems

(A). Saponification by 0.4 N-KOH in EtOH — benzene system

time	0.4 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	12.28 ml	—	—
30	10.93	9.90×10^{-4}	61.06
60	10.50	7.13 "	80.50
90	10.01	6.79 "	102.7
120	9.69	6.32 "	117.2
150	9.42	6.05 "	129.4
180	9.20	5.82 "	139.3
210	8.99	5.78 "	148.8
240	8.88	5.46 "	153.8
270	8.64	5.74 "	164.7
∞	7.64	—	—

(B). Saponification by 0.4 N-KOH in MeOH — benzene system

time	0.4 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	12.72 ml	—	—
30	12.37	2.29×10^{-4}	15.38
60	12.24	1.67 "	21.71
90	12.21	1.19 "	23.06
120	12.05	1.19 "	30.30
150	11.91	1.19 "	36.65
180	11.80	1.15 "	41.61
210	11.71	1.10 "	45.68
240	11.60	1.10 "	50.66
270	11.49	1.10 "	55.64
∞	8.60	—	—

(C). Saponification by 0.2 N-KOH in EtOH — benzene system

time	0.2 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	12.78 ml	—	—
30	11.45	6.99×10^{-4}	54.67
60	11.07	4.77 "	70.30
90	10.79	3.87 "	81.82
120	10.50	3.50 "	95.37
150	10.24	3.28 "	104.42
180	9.96	3.19 "	115.93
210	9.80	2.99 "	122.52
240	9.60	2.92 "	130.73
270	9.36	2.94 "	140.50
∞	6.83	—	—

(D). Saponification by 0.2 N-KOH in MeOH — benzene system

time	0.2 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	12.90 ml	—	—
30	12.65	12.40×10^{-5}	10.30
60	12.48	10.90 "	17.26
90	12.38	9.10 "	21.38
120	12.27	8.43 "	25.90
150	12.21	7.56 "	28.36
180	12.19	6.43 "	29.20
210	12.10	6.25 "	32.90
240	12.10	5.46 "	32.90
270	11.90	6.24 "	41.11
∞	7.60	—	—

(E). Saponification by 0.1 N-KOH in BuOH — benzene system

time	0.1 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	7.50 ml	—	—
30	6.07	11.73×10^{-4}	47.08
60	5.70	7.95 "	59.28
90	5.38	6.49 "	69.78
120	5.05	6.03 "	80.64
150	4.78	5.72 "	89.56
180	4.41	5.98 "	101.71
210	4.20	5.76 "	108.63
∞	0.70	—	—

(F). Saponification by 0.1 N-KOH in EtOH — benzene system

time	0.1 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	7.64 ml	—	—
30	6.29	10.54×10^{-4}	44.43
60	6.02	6.55 "	53.35
90	5.81	5.08 "	60.27
120	5.57	4.55 "	68.14
150	5.32	4.34 "	76.41
180	5.16	3.98 "	81.64
210	4.95	3.87 "	88.92
∞	0.75	—	—

(G). Saponification by 0.2 N-KOH in BuOH — BuOH system

time	0.2 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	7.10 ml	—	—
30	6.26	12.1×10^{-4}	55.29
60	5.87	9.8 "	80.99
90	5.56	8.93 "	101.42
120	5.27	8.36 "	120.49
150	5.15	7.72 "	128.41
180	4.94	7.67 "	142.26
210	4.79	7.47 "	152.10
∞	3.19	—	—

(H). Saponification by 0.1 N-KOH in BuOH — BuOH system

time	0.1 N-KOH remained	k_{2nd}	sap. V. in each time
0 min.	7.00 ml	—	—
30	5.89	9.38×10^{-4}	36.56
60	5.54	6.82 "	48.07
90	5.32	5.51 "	55.29
120	5.07	4.90 "	63.56
150	4.84	4.64 "	71.13
180	4.71	4.24 "	75.42
210	4.52	4.02 "	81.64
∞	0.45	—	—

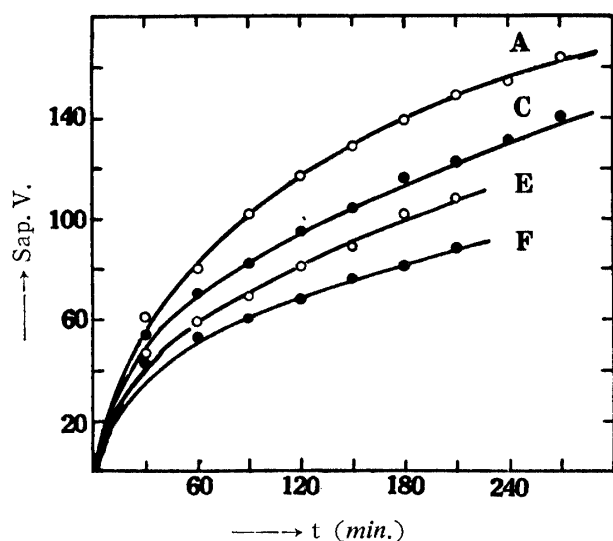


Fig. 1. Saponification by KOH in EtOH-C₆H₆ and KOH in BuOH-C₆H₆ system
 A; 0.4 N-KOH in EtOH was used.
 C; 0.2 N-KOH in EtOH was used.
 E; 0.1 N-KOH in BuOH was used.
 F; 0.1 N-KOH in EtOH was used.

上野はエタノール・ベンゼン系で(A)と同一条件で多種の硬化動植物油及び原油を鹼化し2分子反応に従うことを述べたが著者の結果(A)

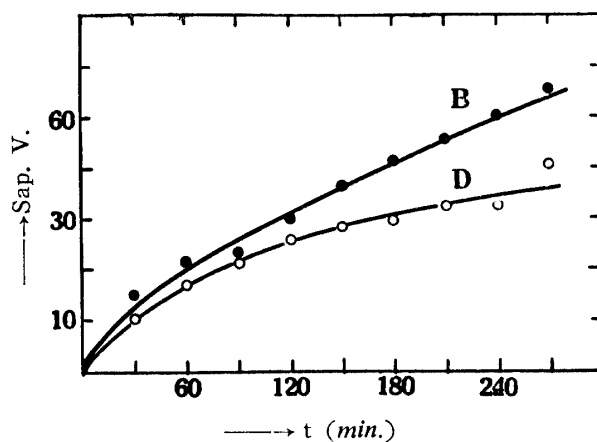


Fig. 2. Saponification by KOH in MeOH-C₆H₆ system

B; 0.4 N-KOH in MeOH was used.
 D; 0.2 N-KOH in MeOH was used.

も同一の傾向であつた。通常2分子反応速度恒数は一致した値は得難く僅少の不一致はやむをえぬとされている。実験(A)における k_{2nd} の値も厳密に云えば時間と共に減少しているがこの程度の低下は上野の実験成績でも総ての油脂に認められる。しかるにエタノールの代りに

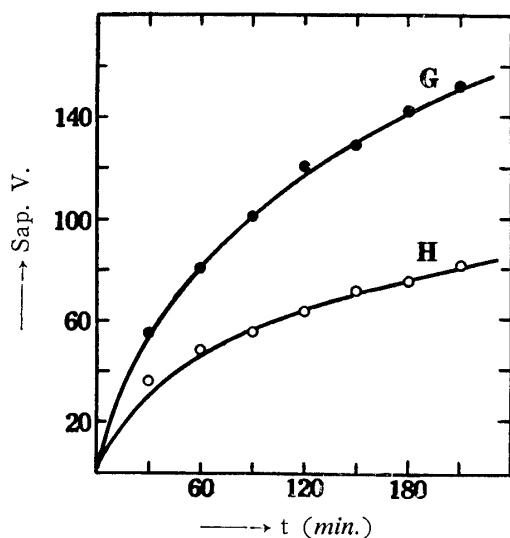


Fig. 3. Saponification by KOH in BuOH-butanol system

G; 0.2 N-KOH in BuOH was used.

H; 0.1 N-KOH in BuOH was used.

が *n*-ブタノールに溶解することを認めたのでベンゼンの代りにブタノールを溶剤とし、ブタノール性加里液で鹼化し速度恒数を計算したところ(G)(H)で示したごとく、0.2 N-及び0.1 N-苛性加里液双方の場合何れも k_{2nd} は時間と共に減少し2分子反応には一致しなかつた。

BRYANT and SMITH⁽⁴⁾によれば脂肪属エステルの鹼化速度は構造と密接な関係を有しエステルのカルボキシルにアルキル側鎖がないものは分解速度が大きく、導入されたものは鹼化速度を阻害する。2-4-ジメチルペンチル-3 トリメチルアセテートは完全鹼化するには0.2 N-NaOHで100°Cで2週間以上も要すると云われている。INGOLD⁽⁵⁾によれば R-O-CO-(CH₂)_n-COO-Rなる対称構造のエステルの加水分解はアルカリ触媒の場合は、第一のエステル基が加水分解して R-O-CO-(CH₂)_n-COO⁽⁻⁾なる陰イオンを生じこれが OH⁽⁻⁾イオンを反撥するため、第二のエステル基の加水分解を妨げその結果第二のエステル基の加水分解速度恒数は第一のエステル基の恒数の1/2よりさらに小さくなる。

中森⁽⁶⁾はトリアセチンの加水分解を研究しモノアセチンのみは他のアセチンに比し多少大きい速度恒数を有することを示している。

米勢⁽⁷⁾⁽⁸⁾は椰子油のオートクレーブ法による加水分解を研究し、構成脂肪酸の種類により選択的加水分解がなされ、一般に低級脂肪酸より成るグリセライドは炭素数の大なる脂肪酸より成るグリセライドよりも分解速度が大であると述べている。

蝋油の場合もトリグリセライドを形成している脂肪酸の種類は同一分子内の第一、第二、第三エステル基間の相異さらにまた、分子間の相異も当然あると考えられるので単純に解析すれば反応速度恒数の異つた各種エステルの鹼化反応の混合系ともみられる。

かかる混合系の反応次数を分解した酸あるいは残余アルカリ量によつて決定することは無理と考えられる。従つてトリグリセライドの鹼化反応は相当複雑な段階反応と云える。

さらに Fig. 1, 2, 3 は段階反応全体としての反応速度が時間と共に逓減していることを示している。ANDERSON et al は溶媒を異にした場合の鹼化速度の比較にはヒマシ油を用い、アミルアルコ

メタノールを用いた場合(B)は恒数値は小さいが殆んど一定値を示す。従つて本条件のみの結果からは2分子反応に一致していることが窺知される。苛性加里の濃度を1/2に減少するとエタノール・ベンゼン(C)及びメタノール・ベンゼン(D)何れの系においても時間と共に k_{2nd} の低下がみられ、濃度を1/4にした場合(E)(F)もこの傾向は明白に認められる。ゆえに0.4 N-苛性加里による鹼化反応は真の2分子反応ではなく見掛け上2分子反応的様相を呈したにすぎない。それが dilution effect により k_{2nd} の減少となつてあらわれたものと考えられる。

ANDERSON et al. は綿実油、ヒマシ油、クロトン油をアミルアルコールに溶かし0.4 N-アミルアルコール性加里液で鹼化しその速度は2分子反応に一致すると述べた。著者は蝋油

ール, エタノール, メタノールに溶かし同じアルコール性加里液で鹼化しその速度恒数の比を算出し, アミールアルコール中ではエタノール中の2倍, エタノール中ではメタノール中の10倍と述べた. ヒマシ油はリシノレイン酸, デオキシステアリン酸等のオキシ脂肪酸を含み低級アルコールに易溶で他の油脂とは趣きを異にする. かかる方法では蚕蛹油の均一系での鹼化速度の比較はできない. 前述したごとく鹼化反応は2分子反応には一致しないので蚕蛹油の各種溶媒系での鹼化速度を k_{2nd} の比で表わすことは理論的に不当である. 従つて第1表の各時間における鹼化値の比をとれば均一系における相対的な速度を表わし得るものと考え. その結果を第2表に示した. 最初の30分間の反応は誤差を生じ易いため除去した.

Table 2. Relative velocity of saponification in different solvents (represented as ratio of saponification value in each time)

Comparison time	A/B	C/D	E/F	G/H	A/C	C/F	B/D
60 min.	3.7	4.1	1.1	1.7	1.2	1.3	1.3
90	4.5	3.8	1.2	1.8	1.3	1.4	1.1
120	3.9	3.7	1.2	1.9	1.2	1.4	1.2
150	3.5	3.7	1.2	1.8	1.2	1.4	1.3
180	3.4	4.0	1.3	1.9	1.2	1.4	1.4
210	3.3	3.7	1.2	1.9	1.2	1.4	1.4
240	3.1	4.0	—	—	1.2	—	1.5
270	3.0	3.4	—	—	1.2	—	1.4
Average	3.6	3.8	1.2	1.8	1.2	1.4	1.3

第2表から判るごとくベンゼンを溶剤とした場合は0.4N-及び0.2N-エタノール性加里液による鹼化は同濃度のメタノール性加里液の場合の3.6及び3.8倍でほぼ4倍となつている. 0.2N-ブタノール性加里液は同濃度のエタノール加里液の場合の1.2倍である. このことからアルコール性加里液の鹼化効力は均一溶液中ではメタノール, エタノール, ブタノールの順序に大となつている. さらに0.4N-エタノール性及びメタノール性加里による鹼化は0.2N-濃度の時の1.2及び1.3倍であり, 0.2N-エタノール性加里による場合は0.1N-濃度の時の1.4倍であり濃度と速度比の関係は溶媒の種類を異にした場合も近似値を示す.

溶剤にブタノールを用いたときは0.2N-ブタノール性加里による鹼化は0.1N-溶液のときの1.8倍であり前記エタノール及びメタノール性加里液の場合よりやや大きな関係を示している. かかる有機溶媒のみの変化による鹼化速度の相異には異種溶媒分子間の会合体形成⁽⁹⁾などの影響があるかも知れない. BERLINER et al⁽¹⁰⁾は安息香酸エチルのパラアルキル置換体のアルカリ加水分解速度を25°Cで85%エタノール中で測定しその速度恒数の序列はメチル基<エチル基<イソプロピル基<t-ブチル基, なる結果を得てこれに電子論的な説明をつけている. 従つて本質的にはかかる見地よりの研究が必要であると思われる.

要 約

ベンゼン, n-ブタノールを溶剤とし20°Cで精製蚕蛹油の均一系における鹼化速度をメタノール性, エタノール性及びブタノール性加里を用いて調べ次のごとき結果を得た.

(1) 0.4 規定 苛性加里による鹼化反応は見掛上 2 分子反応に一致するが稀釈濃度 (0.2 規定及び 0.1 規定) では 2 分子反応には一致しないことが明白に認められる。

(2) 鹼化価曲線より油分子全体としての反応速度は時間経過と共に逓減することがみられる。

(3) 反応各時間の鹼化価の比より異種溶媒, 異種濃度間の相対的速度を比較すれば, アルコール性加里液の鹼化速度はメタノール<エタノール<ブタノールの順序に大きくなる。苛性ガリの濃度と鹼化速度の関係は溶媒を異にした場合もほぼ類似値を示す。

終りに臨み本稿の御校閲を賜った九州大学農学部, 山藤一雄教授, 本学阿久根了教授及び本研究に色々と御助言戴いた九州大学工学部竹下健次郎助教授, 同農学部渡辺忠雄助教授, 林勝哉氏に深謝する。

文 献

- 1) E. ANDERSON and H. L. BROWN: *J. Phys. Chem.*, **20**, 195 (1916).
- 2) 上野誠一: 工化, **28**, 767 (1925).
- 3) 古賀克也: 鹿大農学術報告 (No. 7) 149 (1958).
- 4) W. M. D. BRYANT and D. M. Smith: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1014 (1936).
- 5) 石川精一・間中和夫: 理論有機化学, 235 (1957).
INGOLD: *Electronic Theory of Organic Chemistry* 訳
- 6) 中森 一誠: 工化, **55**, 632 (1952).
- 7) 米勢千鶴男: 工化, **53**, 313 (1950).
- 8) 米勢千鶴男: 工化, **53**, 343 (1950).
- 9) 桑田 勉: 溶剤, 63 (1940).
- 10) BERLINER, BECKET, BLOMMERS, NEWMAN: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4940 (1952).

Résumé

The velocity of saponification of the chrysalis oil by methanolic, ethanolic and butanolic potassium hydroxide was investigated in homogeneous system at 20°C, using benzene and n-butanol as oil solvent and the following results were obtained.

1) The saponification by both of 0.4 N ethanolic and methanolic potassium hydroxide gave approximately constant values with the bimolecular reaction formula, but lower concentrations of alkali such as 0.2 N and 0.1 N ethanolic, methanolic and 0.1 N butanolic potash gave apparently no constant values.

2) All curves of saponification values under condition studied showed the decrease of the reaction velocity from time to time.

3) Employing the ratio of each saponification value (at intervals), the influence of the solvent and potash concentration upon the relative velocity of the saponification reaction was compared and the following order was recognized as to alcoholic potash solution, MeOH < EtOH < BuOH. The velocity in different solvent systems was accelerated at approximately same ratio by increasing the concentration of alkali.