

氏 名	北 村 一 夫
	きた むら かず お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 360 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 9 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies of the Pyrolysis of Triglycerides (トリグリセリドの熱分解の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 国 近 三 吾 教 授 加 治 有 恒 教 授 大 杉 治 郎

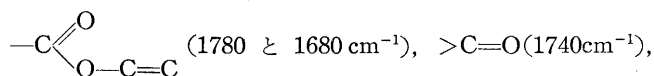
論 文 内 容 の 要 旨

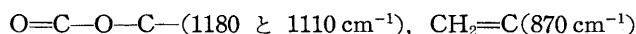
油脂の主成分であるトリグリセリドを窒素気流中で熱分解したときの生成物を精細にしらべ、その結果に基づいて、この熱分解の経路を解明したものである。すなわち、申請者は、試料用として合成精製したトリラウリンおよびトリパルミチンを毎回の実験において、ほぼ一定量ずつ磁製ボートに採り、これを石英反応管中に挿入し、精製した窒素を流入しつつ、最適温度 450~550°C で熱分解を行なった。分解生成物は、それぞれ氷水およびドライアイス—アセトンで冷却した数個のトラップで捕集した。液状生成物は、酸性物質と中性物質とにわけ、前者はメチルエステルにかえ、後者はそのまま、それぞれガスクロマトグラフィー（以下 GLC と略す）、薄層カラムクロマトグラフィー（以下 TLC と略す）、赤外吸収スペクトル（以下 IR と略す）および化学分析によって、それぞれに含まれている種々の物質の確認を行なった。その結果に基づいて、これらの物質が、それぞれ如何なる経路によって生成されたかを考察した。

(1) 酸性物質：トリラウリンの場合は、550° で熱分解したとき最高の酸価（約125）のものが得られ、収率は約47%で、この主成分は、試料に由来するラウリン酸であり、このほかに極く少量の飽和および不飽和脂肪酸があった。トリパルミチンの場合は、450° のとき最高の酸価（約115）のものが収率約55%で得られ、その主成分は、パルミチン酸であり、上と同様な副産物が極く少量あった。

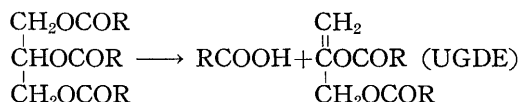


(2) 中性物質：a) 不飽和グリコールジエステル（以下 UGDE と略す）。石油エーテルとエーテルとの 7:3 の混合物を展開剤とし、シリカゲルによる TLC によって分離した。トリパルミチンのときは、そのケン化価は 170.4 であり、

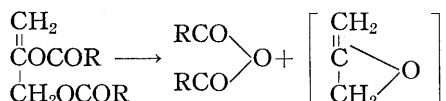




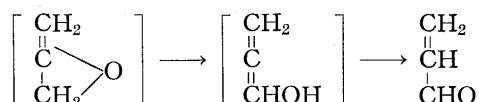
に相当する IR のピークを示した。トリラウリンのときも同様の結果が得られた。



b) 酸無水物。モルホリンと反応させる方法で定量し、TLC, IR ($\begin{array}{c} \text{--CO} \\ \diagup \text{O} \\ \text{--CO} \end{array}$, 1810 と 1740 cm^{-1}) によって確認した。これは、上の UGDE から次のようにして生成する。

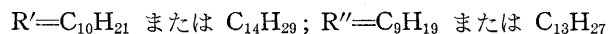


c) アクロレイン。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンおよび GLC で定量確認したが、その生成は、上の酸無水物が生成する過程のとき生ずる環状酸化物が不安定で、直ちに開環転位するものとする。



d) ケトン、ラウロンおよびパルミトンのオキシムとして、また、TLC によってそれぞれ標準物質と比較して確認した。

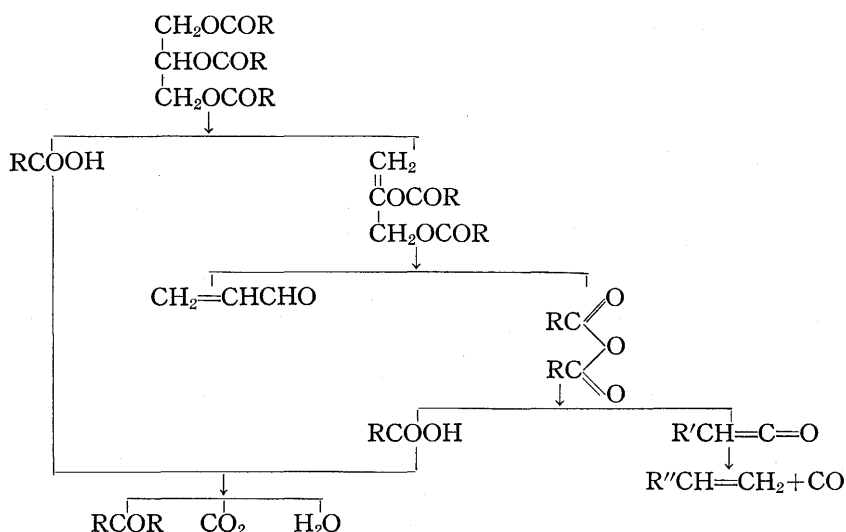
e) オレフィン、熱分解産物を TLC によって分離し、IR を測定して同定したが、その生成は、上に生成した酸無水物の 2 次分解によって得られるアルドケテンがさらに分解して生成するものとする。



この裏付けとしては、標準試料の酸無水物を熱分解すると、上式によるほとんど定量的の酸を与えるとともに、アルドケテンは直ちに分解して、 α -オレフィンを与えた。この傍証として、デシルケテンおよびテトラデシルケテンのダイマーの標準物質を合成し、熱分解して、その IR が上のものと同一であることを確かめた。

以上の結果から、トリグリセリドの窒素中での熱分解の機構を次式に示すものであると提唱した。

参考論文は、主として油脂に関するものである。

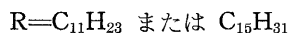
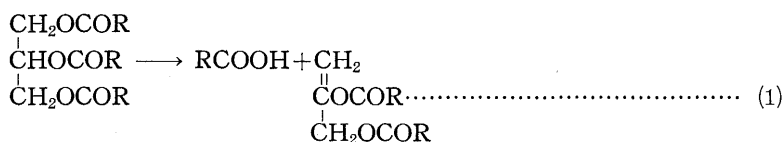


論文審査の結果の要旨

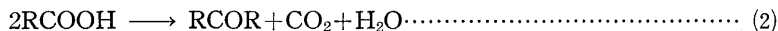
トリグリセリドを主成分とする油脂を空气中で加熱すると、脂肪酸、ジカルボン酸、オキシン酸、ケト酸、エステル、アルデヒド、ケトン、アルコール、飽和および不飽和炭化水素など多数の熱分解生成物ができることが知られている。この種の研究は、食用油の劣化という実用問題と関連するので、多くの人々によって報告されている。しかし、空气中で加熱においては、酸素の影響があり、したがって2次的酸化生成物が相当数あることは明らかである。そこで、酸素の影響のない条件下での1次分解の様式を究明するために、申請者は、窒素気流中でのトリグリセリドの熱分解を試みた。このような研究は、Crossleyの報告があるだけで、しかも、彼はその分解機構については論じていないので、申請者は、とくにこの点に関心をもって考察を行なった。

すなわち、純粋合成したトリラウリンおよびトリパルミチンを試料として、最適温度 450~550°C で、所定時間、窒素気流中で加熱し、分解生成物を化学分析、ガスクロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、赤外吸収スペクトルなどによって精細に分析し確認した。また、傍証実験も行ない、これらの結果に基づいて、この熱分解生成物の生成経路について考察を行なった。

トリグリセリドは、第1段階として、グリセリド構成の脂肪酸と不飽和グリコールジエステルに分解する。

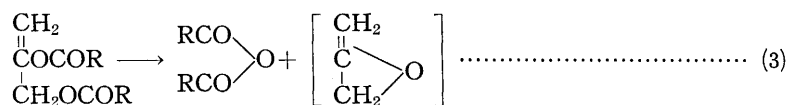


この脂肪酸および後述の酸無水物から生成する脂肪酸は、2次的に分解してケトンを与える。

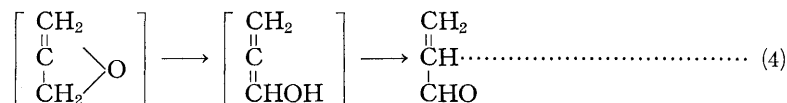


一方、不飽和グリコールジエステルは、(3)式に示すように、酸無水物と極めて不安定な環状酸化物とに

分解する。



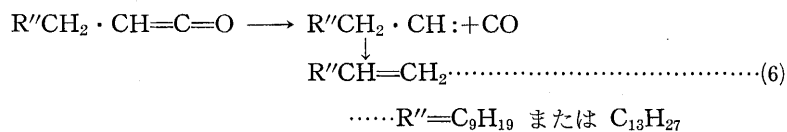
この環状酸化物は、直ちに開環転位してアクロレインとなる。



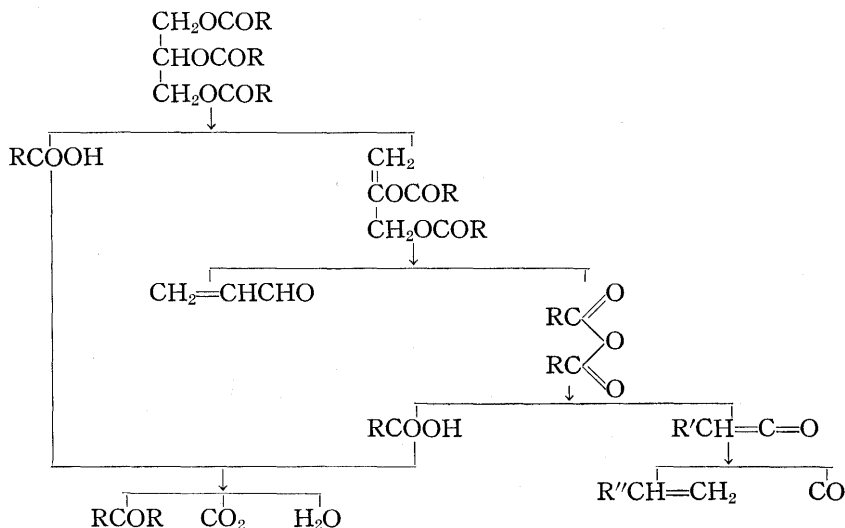
さらに、(3)式で生成した酸無水物は、(5)式、(6)式



に示すように、脂肪酸とアルドケテンを経てできるオレフィンとに分解することを、別途に合成した標準試料の分解によって立証した。



これを要するに、申請者は、トリグリセリドの窒素中における熱分解の機構は、次のとおりにまとめられることを提唱した。



参考論文は、主として油脂に関する研究のものである。

これらの研究を通じ、申請者がこの分野において、すぐれた学識と研究能力とを持っていること、また、油脂の熱分解に関する知見に大きな寄与をなしたものであることがわかる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。