脂肪族化合物への窒素導入法

いか油のアミノシリス

和 泉 学・佐 藤 誠・庄 子 栄

工業技術院東北工業技術試験所 (仙台市原町苦竹)

Methods of Introducing Nitrogen to Aliphatic Compounds

Aminolysis of Cuttlefish Oil

Gaku IZUMI, Makoto SATO and Sakae SHOJI

Government Industrial Research Institute, Tohoku (Nigatake, Harano-machi, Sendai)

Some aliphatic nitrogen compounds have the properties of reacting with or being absorbed strongly to metals, metal salts etc., due to the action of the unshared electron pair on nitrogen atom in the molecule. If the structural balance of the hydrophilic and the hydrophobic groups in the molecule is suitable, an interesting application of the compounds may be expected. With the aim to obtain such compounds, aminolysis of cuttlefish oil (CFO) with ethylenediamine (ED), 2-aminoethanol (AE) or diethanolamine (DEA) was studied. As a results, the desirable conditions for manufacturing N-monoacyl derivatives were proposed.

N-monoacyl ethylenediamine.....mole ratio of CFO : ED=1 : 6, reaction temperature 200°C, reaction time 1 hour.

N-monoacyl-2-aminoethanol.....mole ratio of CFO : AE : sodium methoxide=1 : 6 : 1.4×10^{-3} or 1 : 3 : 7×10^{-4} , reaction temperature 112° or 142°C, reaction time 35 minutes.

N-acyl diethanolamine.....mole ratio of CFO : DEA : sodium methoxide=1 : 6 : 7×10^{-3} , reaction temperature 150°C, reaction time 35 minutes.

1 結 言

窒素を含有する脂肪族化合物の中には、ヒドロキサム酸^{1)~3)}、アミン^{4), 5)}、アミドアミン^{6), 7)}等のように、金属、金属塩、金属酸化物、非金属化合物等に対して、興味ある吸着性あるいは反応性を示し、これら無機物を改質することによる新しい利用法を示唆するものがある。このような、応用上注目すべき作用は、窒素原子の持つ孤立電子対に主因があり、また、同時に、分子構造的な疎水性、親水性のバランスが大きく関与している場合もある。これらの要因を具備する窒素含有脂肪族化合物を、簡単なプロセスで製造できれば、それらの応用分野を広げることが容易となる。著者らはこのような考え方に立ち、低利用度の水産油脂等の高度利用を目的として、これらから、アミドアミン、アミドアルコール等の窒素含有化合物を得る簡単なプロセスの製造方法を検討した。

すなわち、アミドアミンの製法としては、脂肪酸にエチレンジアミン (ED) 等を反応させる方法^{8), 9)~11), 21)}、

脂肪酸メチルと ED とを反応させる方法^{8), 11), 12), 21)}等があるが、脂肪酸あるいはそのメチルエステルを経由せずに、低廉な油脂から、アミノリシスの一工程で製品が得られるならば、コスト的に有利となる。しかし、グリセリドのポリアミンによるアミノリシスに関しては、トリパルミチンと ED とを、100°C で反応させた例¹³⁾があるだけなので、未利用水産油脂の一例としていか油 (CFO) を選び、このものと ED との反応条件を検討し、有利な製造条件を決定した。

また、アミドアルコールの合成に関しては、脂肪酸に 2-アミノエタノール (AE) を反応させた例^{14)~16)}があるが、AE によるグリセリドのアミノリシスを利用した研究報告は見当たらない。そこで著者らは CFO と AE との反応により、一工程でアミドアルコールを得る製造条件を検討した。さらにまた、ジエタノールアミン (DEA) によるグリセリドのアミノリシスについては、Gastら¹⁷⁾が一定量のナトリウムメトキシド触媒存在の下で、あまに油と DEA とを 110~115°C で反応させた例があるが、反応条件の詳細な報告はなされていない。そこで著

者らは、DEA による CFO のアミノリシスにおける触媒量、反応温度の影響を明らかにし、最適反応条件を決定した。

2 実 験

2.1 エチレンジアミンによるいか油のアミノリシス

2.1.1 試 料

CFO は市販脱ろう精製油を 5% 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄脱酸して使用。酸価 0.1, けん化価 177.7, ヨウ素価 (Wijs 法) 188.2, ED は市販品を蒸留使用。

2.1.2 いか油とエチレンジアミンとの反応方法

CFO に対し、そのエステル結合と同数 mole もしくはそれ以上の ED を反応させた。反応は、窒素ふんい気中、無触媒または塩化水素触媒で、70~200°C における所定温度を選び、1~5 hr 行った。塩化水素触媒は特級塩酸 (35%) 3 ml/メタノール 100 ml の溶液を、CFO に対し塩化水素 0.1 wt% の割合で使用した。反応容器は、反応温度 200°C の場合、電磁かくはん機つき 300 ml 容量 SUS 27 オートクレープを使用し、それ以外の反応温度の場合は、かくはん機および還流冷却器つき 200 ml 容量三つ口フラスコを使用した。反応後、50°C の水浴中、薄膜状で 0.5~1 mmHg に減圧吸引して、未反応の ED を除去し、グリセリンを含む反応物を得た。

2.1.3 分 析

IR は日立赤外分光光度計 EPI-S₂ 形, KBr セル, 液膜法で測定。中和価²¹⁾は電位差滴定装置スイス・メトローム社 E 436 型を使用し、氷酢酸溶媒による過塩素酸滴定法¹⁸⁾により測定し、アミノ基を定量した。反応に触媒を使用した場合は、触媒量に対する補正を行った。アミノリシスの進行状況は中和価および IR によって判定した。

2.2 2-アミノエタノールによるいか油のアミノリシス

2.2.1 試 料

CFO は市販品を 2.1.1 と同様に精製して使用した。酸価 0.1, けん化価 178.5, ヨウ素価 188.3。AE は市販一級品を蒸留使用。

2.2.2 いか油と 2-アミノエタノールとの反応方法

CFO と AE との反応に及ぼす混合モル比ならびに反応温度の影響およびナトリウムメトキシドの触媒効果を検討した。モル比は 1:6 および 1:3, 反応温度は $112 \pm 2^\circ\text{C}$ および $142 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。100 ml 容量の三つ口フラスコに、AE を 36.7 g または 18.4 g 入れ、窒素气流中、所定温度に加熱かくはんしながら、CFO 95.0 g を 20 min で滴加し、その後 35 min 反応させた。次に、エーテル抽出、15% 食塩水洗浄により、生成グリセリン、AE および触媒を除去した後、常法によ

り黄色のり状物を得た。

2.2.3 分 析

水酸基価はピリジン-無水酢酸法¹⁹⁾による測定値から、中和価²²⁾を差し引いた値である。その他は、2.1.3 の分析法に準じた。

2.3 ジエタノールアミンによるいか油のアミノリシス

2.3.1 試 料

CFO は市販品を 2.1.1 と同様に精製して使用した。酸価 0.1, けん化価 178.7, ヨウ素価 188.3。DEA は市販一級品を蒸留使用。

2.3.2 いか油とジエタノールアミンとの反応方法

CFO と DEA の混合モル比を、1:3 および 1:6 とし、反応温度 115°, 150° および 170°C で、窒素气流中、触媒としてナトリウムメトキシドを CFO に対し $0 \sim 2.8 \times 10^{-3}$ モル比添加して、35 min 反応させた。次に、前と同様にエーテル抽出、15% 食塩水洗浄により反応物を得た。

2.3.3 分 析

2.1.3 および 2.2.3 の方法に準じた。

3 実験結果と考察

3.1 エチレンジアミンによるいか油のアミノリシス

3.1.1 混合モル比を変え、200°C で 1 hr 反応させた場合

反応物の IR には、いずれも $1,739\text{ cm}^{-1}$ のエステルカルボニルの吸収が消滅し、 $3,250\text{ cm}^{-1}$ の νNH , $1,640\text{ cm}^{-1}$ のアミド I の吸収および $1,550\text{ cm}^{-1}$ のアミド II の吸収が大きく現れた。

添加モル比と反応物の中和価との関係を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 Relation between the amount of ED added and the neutralization value of the reaction product.

Fig-1 は、この場合考えられる反応式(1)および(2)の中、式(2)の進行を抑えるための ED の混合割合が、望ましくは 1:6 以上であることを示す。

(ただし、Rは同種または異種のアルキル基)

3.1.2 混合モル比を 1:6 とし, 反応の温度と時間を変えた場合

反応物のエステルカルボニルの IR 吸収の消失は、100°C で 5 hr 後、118°C で 3 hr 後、および 200°C で 1 hr 後に認められたが、塩化水素触媒を使用すると、100°C で 3 hr に短縮された。200°C、1~3 hr の反応物の IR は、100°C、5 hr の反応物のものと一致し、さらに 1,600 cm^{-1} の吸収²⁰⁾が認められず、イミダゾリンの副生は無視できることを確かめた。また、200°C、1~3 hr の反応物の中和価は 137~139 で、1 式の計算値 149 の 92~93% に当たる。

3.2 2-アミノエタノールによるいか油のアミノリシス

3.2.1 反応温度 $112 \pm 2^\circ\text{C}$ の場合

CFO と AE の混合モル比が 1:6 および 1:3 のいずれの場合も、反応物の IR には、 ν_{NH} , アミド I, アミド II の吸収および水酸基の吸収 (1050 cm^{-1}) が生成したが、エステルカルボニルの吸収は消失せず、また水酸基価は、この場合考えられる反応式(3)

(ただし、Rは同種または異種のアルキル基)

Fig.-2 Relation between the mole ratio and the hydroxyl value of the reaction product. Reaction temperature $112 \pm 2^\circ\text{C}$. No catalyst.

この場合触媒を使用すると、反応を著しく促進する。すなわち、**Fig.-3** に示したように、たとえば、CFO に対しナトリウムメトキシドを 1.4×10^{-3} モル比添加すると、反応物の水酸基価は、CFO と AE の混合モル比 1:3 で式 (3) の計算値の 83%、混合モル比 1:6 で計算値と一致した。

3.2.2 反応温度 $142 \pm 2^\circ\text{C}$ の場合

CFO : AE : 触媒の混合モル比を $1 : 3 : 7 \times 10^{-4}$ とすると、反応物の IR のエステルカルボニルおよびアミドの吸収の消長は、アミノリシスが完結したことを示したが、水酸基価は式 (3) からの計算値とほぼ一致し (Fig.-3, 102%)、ヨウ素価も式 (3) からの計算値 181 とほぼ一致 (102%) した。また中和価²²⁾は $1.6 \sim 2.3$ (Fig.-4) と小さく、この条件では、式 (3) が優先することを確かめた。

3.3 ジェタノールアミンによるいか油のアミノリシス

3.3.1 無触媒で反応温度を変えた場合

反応温度が高いほど、反応物の IR の ν_{NH} , ν_{CO} (アミド I) の吸収と水酸基価 (Fig.-6) が増大したが、

(ただし、Rは同種または異種のアルキル基)

Fig.-3 Relation between the amount of catalyst and the hydroxyl value of the reaction product.

Fig.-4 Relation between the amount of catalyst and the neutralization value of the reaction product.

Fig.-5 Relation between the amount of catalyst and the neutralization value.

たとえば混合モル比 1 : 6 のとき、水酸基価は 170°C においても、なお式 (5) からの計算値 289 の 42.6% に過ぎない。しかし、中和価²²⁾は 0.9~2.2 と小さいので (Fig.-5)、式 (6) または式 (7) の進行はわずかであることがわかる。

3.3.2 触媒を使用した場合

水酸基価は混合モル比 1 : 6, 150°C 反応の場合に、式 (5) の計算値の 90~91% で (Fig.-5)、混合モル比 1 : 3, 150°C 反応の場合の 75~81% を上廻り、かつ、触媒量が多いほど大きい値を示した。中和価²²⁾はそれぞれ 7.7~8.4, 6.0~8.1 で (Fig.-6)、いずれも比較的小さな値であるから、式 (6) または式 (7) の反応の進行はわずかと考えてよい。すなわち、これらの条件における優先反応は式 (5) である。

IR のエステルカルボニルの吸収は、115°C における反応では消滅したが、150° および 170°C における反応では消滅しない。たとえば、混合モル比 1 : 6, 触媒使用量 0.014 mole で反応させると、反応物の水酸基価および中和価²²⁾は、170°C の場合 254 および 11.4, 150°C の場合、263 および 8.4 を示し、わずかではあるが高温の方が水酸基価が減少し、中和価²²⁾が増大した (Fig.-5, 6)。これらの結果から、少なくとも 150°C 以上の高温では、式 (6) の置換反応または式 (7) の転位反応が進行したと考えられ、その度合は 170°C の方が大きいことを確かめた。

Fig.-6 Relation between the amount of catalyst and the hydroxyl value.

1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会; 1969 年 10 月, 日本化学会東北地方大会; 1970 年 4 月, 日本化学会第 23 年会講演。
(昭和 49 年 7 月 22 日受理)

文 献

- 1) 和泉, 山田, 工化, **80**, 902 (1957)
- 2) 和泉, 山田, 名古屋工業技術試験所報告, **6**, 371 (1957)
- 3) 和泉, 山田, 工化, **80**, 1525 (1957)
- 4) 和泉, 喜多, 工化, **66**, 27 (1963)
- 5) 和泉, 喜多, 工化, **68**, 1087 (1965)
- 6) 和泉, 山田, 喜多, 工化, **72**, 1018 (1969)
- 7) 和泉, 木村, 佐藤ら, 日化, **1973**, 1247
- 8) 高瀬, 日化, **69**, 154 (1948)
- 9) C.L. Agre et al., *J. Org. Chem.*, **21**, 561 (1956)
- 10) 竹下, 前田, 油化学, **17**, 354 (1968)
- 11) E.F. Jordan et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **38**, 600 (1961)
- 12) 和泉, 喜多, 油化学, **18**, 27 (1969)
- 13) J. Baldy et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1954**, 1174; *Chem. Abstr.*, **49**, 12285 h (1955)
- 14) P. Desmelle et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1949**, 650
- 15) E.M. Fry, *J. Org. Chem.*, **14**, 887 (1949)
- 16) 石井, 間瀬, 金城, 油化学, **7**, 70 (1958)
- 17) L.E. Gast et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 418 (1966)
- 18) S. Siggia (桑田訳) “官能基による有機定量分析” p. 101 (1957), 丸善, 東京
- 19) 日本油化学協会編 “油脂化学便覧” p. 353 (1958), 丸善, 東京
- 20) M. Block et al., *Fette Seifen Anstrichm.*, **73**, 175 (1971)
- 21) M. Naudet et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1954**, 1167
- 22) 日本油化学協会編 “油脂化学便覧” p. 106, 107 (1958), 丸善, 東京