ノ ー ト

ヨウ素の存在下におけるオレイン酸メチルの加熱反応

幾何異性化反応速度について

窪 田 安 彦

工業技術院東京工業試験所（東京都渋谷区本町 1-1-5）

Thermal Reaction of Methyl Oleate in the Presence of Iodine

On the Geometrical Isomerization Rate

Yasuhiko KUBOTA

National Chemical Laboratory for Industry
(1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Mixtures of methyl oleate and iodine were heated in sealed tubes at 200°C.

The rate equation of geometrical isomerization was derived by assuming that the reaction rate is first order with respect to methyl oleate, according to ref. 1.

It was found that the observed values of *trans* isomer contents in the reaction products does not satisfy the rate equation.

1 結 言

ヨウ素を触媒とするオレフィン類の幾何異性化反応の速度論的研究は既に行われており¹⁾、反応速度は用いたオレフィンについて一次、ヨウ素について 1/2 次であると報告されている。筆者は、ヨウ素の存在下におけるリノール酸メチルの加熱反応²⁾の反応機構解明のための基礎データを得る目的で、ヨウ素の存在下におけるオレイン酸メチルの加熱反応を行い、幾何異性化反応と位置異性化反応が起きていることを確認した³⁾。一方、幾何異性化反応について別途調べたところ、オレイン酸メチルについて一次ではないことを認めたので報告する。

2 実 験

2.1 オレイン酸メチルの製取等

オレイン酸メチル：つばき油から尿素付加分別法によって製取した。GLC による純度は 99% 以上であった。
 パルミチン酸メチル：市販のパルミチン酸メチルを精留して得た。純度 99% 以上。

ヨウ素及び二硫化炭素は市販の特級品を用いた。

2.2 反 応

オレイン酸メチルとパルミチン酸メチルの混合物にヨウ素を所定量加え、暗所でヨウ素を完全に溶解させた。

この溶液の一定量を内容約 5 ml のアンプルに入れ、アンプル内の空気を窒素で置換した後よう(熔)封した。よう封したアンプルは熱媒体として流動パラフィンを入れたステンレス製加熱管に入れ、ステンレス製のねじぶたをしたのち、200°C に調節された油浴中に浸し所定時間加熱した。加熱後アンプルを取り出し、氷水中に入れて冷却したのち、アンプルの外壁に付着している流動パラフィンを溶媒で洗浄した。内容物は分液漏斗に移し、エーテルに溶解したのち、チオ硫酸ナトリウム水溶液についてで洗浄したのち硫酸ナトリウム（無水物）で乾燥し、エーテルを留去した。残存するエーテルは減圧下で除いた。

2.3 分 析

トランス異性体の測定は赤外スペクトル法によった。組成計算は Swern らの方法⁴⁾を用いた。分光器は日立 EPI-G 3 型赤外分光々度計を、セルは 1 mm の NaCl セルを用いた。

3 結 果

反応生成物中のトランス異性体の組成分析に先だち、トランス異性体の定量法、特にバックグラウンド消去法について若干検討した。その理由は AOCS 法⁵⁾によると測定値が実際に存在する量より小さくなることが経験

を通して明らかであったからである (このことは最近発表されたトランス異性体定量の合同実験の結果⁶⁾にも示されている)。ここでは反応に供する混合物の由来が明白であるので Swern らのバックグラウンド消去法について検討した。エライジン酸メチル含量の異なった混合物はつばき油脂肪酸メチルエステルにエライジン酸メチルを添加して得た。Swern らの方法及び AOCS 法により測定した結果を **Table-1** に示した。明らかに Swern らの方法により求めた実測値の方が添加量と良く一致している。反応生成物中のトランス異性体の定量は Swern らの方法により行うことにした。

Table-1 Comparison of observed *trans* isomer contents obtained by different methods.

Exp. No.	Methyl elaidate known value (%) [*]	AOCS method ⁵⁾	Method of Swern <i>et al.</i> ⁴⁾
1	0	1.3	0.0
2	2.90	1.1	2.2
3	6.74	4.6	6.1
4	9.96	7.8	9.5
5	15.14	13.1	14.9
6	19.90	17.8	19.6
7	29.96	27.8	29.9
8	42.45	37.8	39.7
9	69.77	66.9	69.8

* Methyl elaidate mixtures are prepared by adding known quantities of methyl elaidate to known quantities of Tsubaki oil fatty acid methylesters.

3.2 反応生成物の分析結果

反応生成物の分析結果を **Table-2** に示した。文献¹⁾に従い反応速度はオレイン酸メチルについて一次とし、シス体とトランス体の平衡時の組成がほぼ 1:2 となることを利用すると

$$\frac{dx}{dt} = k \left(a - \frac{1}{2}x \right) \quad (k \propto [I_2]^{1/2}) \quad (1)$$

ここで a は時間 $t=0$ におけるオレイン酸メチルの量、 x は t min までに減少したオレイン酸メチルの量 (つまりエライジン酸メチルの生成量) である。また、 k は速度定数である。式 (1) を積分すると

$$\log \frac{2a}{2a-x} = \frac{kt}{4.606} \quad (2)$$

Table-2 に示したデータを式 (2) に従ってプロットしたものが **Fig.-1** である。実測値は明らかに (2) を満足していない。つまり、本実験の結果はオレイン酸メチルの幾何異性化反応速度はオレイン酸メチルについて一次ではないことを示している。具体的にどのような速度式が実測値を満足するかという点については検討中であり、後日発表する予定である。

(昭和 54 年 4 月 16 日受理)

Table-2 Determination of *trans* isomer in isomerized products by the method of Swern *et al.*⁴⁾.

Exp. No.*	Reaction time (min)	% of <i>trans</i> isomer	% of <i>cis</i> isomer
1	0	0	88.2
	15	11.3	76.9
	50	18.1	70.1
	75	21.3	66.9
	105	23.7	64.5
	135	27.9	60.3
	195	29.8	58.4
2	0	0	66.7
	15	8.0	58.7
	45	11.1	55.6
	75	13.4	53.3
	105	15.9	50.8
	135	17.6	49.2
	195	19.1	47.6
3	0	0	88.2
	15	14.1	74.1
	75	27.3	60.9
	105	31.2	57.0
	195	37.9	50.3

* Original mixtures for Exp. No. 1, 2, and 3 consist of 15 g of methyl oleate, 2 g of methyl palmitate, and 0.75 g of iodine; 10 g of oleate, 5 g of palmitate, and 0.50 g of iodine; 15 g of oleate, 2 g of palmitate, and 1.05 g of iodine. Reaction temperature is 200°C.

Fig.-1 Rate curves for geometrical isomerization of methyl oleate catalyzed by iodine at 200°C.

文 献

- 1) S. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 478 (1961)
- 2) 窪田安彦, 橋本哲太郎, 油化学, **23**, 301 (1974); **24**, 94 (1975); **25**, 393 (1976)
- 3) Y. Kubota, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **78**, 118 (1976)
- 4) D. Swern, H.B. Knight, O.D. Shreve, M.R. Heather, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 17 (1950)
- 5) A.O.C.S. Official Method Cd 14-61
- 6) 平山晴男ら, 油化学, **27**, 606 (1978)