報 文

ヨウ化マンガン (Ⅱ) の存在下における
サフラワー油の加熱反応

椎 名 久 子

工業技術院化学技術研究所 (茨城県筑波郡谷田部町東 1-1)

Thermal Reaction of Safflower Oil in the Presence of
Manganese (Ⅱ) Iodide

Hisako SHIINA

National Chemical Laboratory for Industry (1-1, Higashi,
Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaragi)

Thermal reaction of safflower oil in the presence of manganese iodide was investigated under the following reaction conditions: 0.065 mol/kg, 220°C, 0.13 mol/kg, 220°C; 0.26 mol/kg, 200°C; 0.26 mol/kg, 220°C.

The fatty acid compositions of reaction products were determined by means of GLC and UV methods. Conjugated dienes formed but monoenoic acid did not increase during the reaction. When safflower oil was heated in the presence of manganese iodide 0.26 mol/kg, at 220°C for 3 h, remarkable amounts of residue were formed which contained mainly polymerization products, ca. 1.6% decomposition products and ca. 3.9% manganese soap.

The GPC analysis of the polymerization product showed that it was composed of dimers, trimers, tetramers, and higher oligomers of fatty acids.

1 緒 言

著者はさきに硫黄化合物及びハロゲン化合物 [S_2Cl_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , $(NH_4)_2CS$ 等] を用いて大豆油及びオレイン酸メチル等の異性化反応を検討した。その結果、塩化チオニル¹⁾は幾何異性化作用が強く、塩化スルフリル²⁾は位置異性化作用が強いことなどを認めた。次にⅠ～Ⅲ族の各種金属ヨウ化物 (Ⅰ族及びⅡ族³⁾ LiI , MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 及びⅢ族⁴⁾ AlI_3 等) 及びⅥ族のヨウ化クロム (Ⅲ)⁴⁾ の存在下におけるサフラワー油の加熱反応の場合、いずれも共役化反応が起こるとともに、分解反応、重合反応及びモノエン酸の生成反応が起こることを確認した。

今回はⅦ族の (マンガンのヨウ化物である) ヨウ化マンガン (Ⅱ) の存在下におけるサフラワー油の加熱反応を検討し、ヨウ化マンガンの場合、モノエン酸の生成がみられないなど上述の金属ヨウ化物を用いた加熱反応とは異なる挙動を示すことを認めたので、これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 原料油及び触媒

サフラワー油は市販精製品をそのまま用いた。GLC による脂肪酸組成はパルミチン酸 8.1 (wt%, 以下同様), ステアリン酸 2.7 (%), オレイン酸 12.4 (%), リノール酸 76.8 (%) であった。

ヨウ化マンガン (Ⅱ) は試薬特級をめのう乳びちでよくすりつぶしてから使用した。添加量はサフラワー油に対してヨウ化マンガン (MnI_2) 0.065 mol/kg, 0.13 mol/kg, 及び 0.26 mol/kg とした。

2.2 反応操作

加熱反応操作と反応生成物の処理は既報³⁾ と同じ方法で行った。

2.3 分析

2.3.1 脂肪酸組成及び残分

常法に従って反応生成物のメチルエステルを調製し、既報¹⁾ と同じ GLC の条件で脂肪酸組成と残分を算出した。既報³⁾ に述べたように残分は飽和脂肪酸及び不飽和

脂肪酸 (UV 法で求めた共役ジエン酸%) の合計 (%) を、100 から差し引いたもので分解反応生成物、脂肪酸セッケン、重合反応生成物及び ω -(*o*-アルキルフェニル) C_{18} 脂肪酸等が含まれる。

2.3.2 二量体

加熱反応生成物 (MnI_2 0.26 mol/kg, 温度 220°C, 反応時間 3 h) 中に含まれる二量体及び分取ゲル浸透クロマトグラフィー (以下 GPC と略す) によって分取した二量体画分の GLC は島津ガスクロマトグラフ 4 BPTF を用い、カラム, 1.5% SE 30-クロムソルブ WAW 60 ~80 mesh, 3 mm $\times$ 1 m, カラム温度 170 $\rightarrow$ 290°C (8°C/min), 検出器温度 350°C, 試料気化室温度 350°C の条件で行った。さらに分取二量体画分を島津 LKB 9000 型 GC-MS 装置を用いて、上記と同一 GC 条件下で GC-MS 分析した。

2.3.3 ヨウ素及びマンガンの定性分析

加熱反応生成物中のヨウ素及びマンガンの定性分析は ORTEC 社 6110 TEFA 非分散型けい光 X 線分析を使用した。一次 X 線の光源モリブデン管状, 陽極電圧, 3.5 kV, 電流, 100 μ A。

2.3.4 重合反応生成物の分離

加熱反応生成物 (ヨウ化マンガ 0.26 mol/kg, 温度 220°C, 時間 3 h) 中の重合物の分離, 同定は以下の条件で行った。GPC 装置 ANA-PREP, 溶媒テトラヒドロフラン, 流速約 1 ml/min, カラム Stragel, 60 $\text{\AA}$, 100 $\text{\AA}$, 500 $\text{\AA}$ の各 1 本, 孔径の異なる 3 種類のカラムを直列につないだ。カラムの径 3/8 in, 長さ 4 ft, ステンレスカラム, 分析温度は室温 (約 25°C) 注入溶液濃度 1 %, 注入時間 30 s, 0.5 ml 注入, 検出器, 示差屈折計。

Fig.-1 Fatty acid composition of safflower oil heated with manganese iodide 0.065 mol/kg, at 220°C.

Fig.-2 Fatty acid composition of safflower oil heated with manganese iodide 0.13 mol/kg, at 220°C.

3 結 果

3.1 加熱反応

ヨウ化マンガ 0.065 mol/kg, 反応温度 180°C 及び 200°C で反応した結果, 共役化反応はほとんど進まなかった。

ヨウ化マンガ 0.065 mol/kg, 反応温度 220°C, 0.13 mol/kg, 220°C 及び 0.26 mol/kg, 200°C で反応を行った場合の加熱反応生成物の脂肪酸組成を Fig.-1, Fig.-2, 及び Fig.-3 に示した。反応条件がかくなるに従ってリノール酸が減少し, 共役ジエン酸の生成量が増加したがモノエン酸の変動がないことを認めた。

この事実は, これまで検討した金属ヨウ化物及び有機ヨウ素化合物を用いた反応ではみられなかった新しい知見である。さらにヨウ化マンガ 0.26 mol/kg, 反応温度 220°C と条件をきびしくして反応を行ったときの脂肪酸組成を Fig.-4 に示した。図示したようにこの場合にもモノエン酸の生成は認められなかった。また残分は約 30 min 後から生成し, 共役ジエン酸の生成量が極大値に達した時点で急激に増加し, 4 h 後 49% の生成量を示した。

3.2 反応生成物の検討

3.2.1 分解反応生成物

ヨウ化マンガ 0.26 mol/kg, 220°C, 3 h の加熱反応生成物の残分の内容について検討した。GLC の結果から, パルミチン酸より保持時間の短い領域に多数のピークが存在することを確認した。ヨウ化マンガ 0.26

Fig.-3 Fatty acid composition of safflower oil heated with manganese iodide 0.26 mol/kg, at 200°C.

Fig.-4 Fatty acid composition of safflower oil heated with manganese iodide 0.26 mol/kg, at 220°C.

mol/kg, 反応温度 220°C でサフラワー油 300 g, 3 h 加熱反応を行い, 低分子量化合物を捕集した。捕集方法は既法とほぼ同じ方法で行った。捕集物の収量は 4.7 g であった。捕集物の GLC⁶⁾ (カラム温度 140°C, 20% DEGS) の結果から, 多数の成分が存在していることが認められた。

Table-1 Compounds identified by GC-MS method in the decomposition products collected during the thermal reaction

<i>n</i> -Alkanes	Heptane, Octane
<i>n</i> -Alkyl iodides	Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Dodecyl
Alkylbenzenes	Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Honyl, Undecyl, Dodecyl

次に捕集物の GC-MS 分析⁶⁾を行い, 成分を同定した (Table-1 に記載した)。

n-アルカン (C_7 , C_8) 化合物 (2 種), ヨウ化アルキル ($C_1 \sim C_9, C_{12}$) 化合物 (9 種) 及びアルキルベンゼン (アルキル鎖長 $C_3 \sim C_{11}$) 化合物 (9 種) の 3 グループから構成されていることを確認した。これらはヨウ化マグネシウム共存下の反応の場合と同様⁵⁾に残分中に存在する分解反応生成物と思われる。

3.2.2 マンガンセッケンの確認

3 h 後反応を終了し, 得られた生成物をエーテル抽出し, 2%チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄後, 水洗した。この生成物は茶っ色の極めて粘り性な液体であった。生成物のけい光 X 線分析を行った結果, ヨウ素及び

マンガンを含むことを確認した。また生成物の赤外スペクトルを測定した結果, ステアリン酸マンガンセッケンの吸収スペクトルと類似のパターンを示し, 1564 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} 及び 933 cm^{-1} に特性吸収があり, マンガンセッケンの吸収スペクトルと類似のパターンを示し, マンガンセッケンの特性吸収と考えられる。以上の事実からマンガンセッケンが生成していることを確認した。

次に生成物に水酸化カリウムエタノール溶液を加え加熱した後, 塩酸性とし, エーテル可溶性物質を抽出した。この赤外スペクトルは前記の吸収が消失し, 全体のパターンがサフラワー油脂脂肪酸のパターンと一致した。またけい光 X 線分析からマンガンの存在を確認しなかった。抽出後の物質のメチルエステルの GLC からマンガンの含有率は約 3.9%であることがわかった。以上分解生成物及びマンガンセッケンの生成量の総和は, 3 h の加熱反応生成物中の残分の 10% 以下であり, 残分の主成分は重合反応生成物であると思われる。

また GC-MS 分析の結果から, ω -(*o*-アルキルフェニル) C_{18} 脂肪酸の存在も確認した。

3.2.3 重合反応生成物の分離・同定

3 h 後の加熱反応生成物をメチルエステル化し, 昇温 GLC を行った。試料注入後保持時間 22 min, 温度 290°C にピークを認めた。このピークの保持時間は, 同一条件で測定した C_{18} 酸の標準ダイマー酸メチルの保持時間と一致し, 生成物中にリノール酸の二量体が存在することが推定できる。

次に生成物の分取 GPC を行った。試料注入 26 min 後三本のピークが現れ, さらに最後にリノール酸のピークも確認された。三本のピークはそれぞれのカウント数からキャリブレーションすると, リノール酸メチルを単量体とした場合直線上にのり, 二量体, 三量体, 及び四量体に相当する。また五量体以上の高分子量化合物も認めた。GPC のチャートのピークの高さは三量体が最も高く, 次に四量体, 二量体及び五量体以上の高分子量化合物となった。分取後の各重合物の外観は, 黄色の非常に粘り性な液体であった。分取二量体画分の昇温 GLC の結果は, 前述の標準ダイマー酸メチルと同じ保持時間をもつピークを確認した。

分取二量体画分の GC-MS 分析及び MS 分析を行った。分析条件を詳細に検討したが, C_{18} 酸の二量体メチルの親ピークを確認できなかった。原因は, 装置が単収束型であるため, ハイマス側の分解能悪く, 従って m/e 500 以上の MS 解析が不明りょうであったものと思われる。

4 考 察

ヨウ化マンガンの存在下でのサフラワー油の加熱反応

を行った結果、モノエン酸の生成反応が起きなかった。

著者はモノエン酸の生成と共役ジエン酸の消長に関連性があることを報告⁵⁾した。今回、ヨウ化マンガン⁶⁾の加熱反応において、共役ジエン酸が減少する時点に着目し、モノエン酸が生成するための水素源を追求した。従来、水素源としてアルキルベンゼン、 ω -(*o*-アルキルフェニル) C₁₈ 脂肪酸及び C₁₈ 酸の芳香環型二量体⁷⁾があげられている。前二者の生成量は、ヨウ化マグネシウムの場合に比べて 1/10 以内と極めて少ないから水素源にならない。重合画分の収率は 48.1% となった。しかも多量三量体が生成した。三量体は、分子間環化反応によって生成された型をもったものに相違ない。重合画分からも水素源はみつからないことがわかった。

モノエン酸が多量に生成した 1,2-ジヨードエタン⁵⁾及びヨウ化マグネシウム⁶⁾の加熱反応条件と比べて、ヨウ化マンガン⁶⁾の加熱反応 (0.26 mol/kg, 220°C) は、かくくであり、共役ジエン酸の生成量が極大値に達するための時間もながかった。以上の事実から、ヨウ化マンガン(II)は比較的安定で、遊離ヨウ素ができにくく、水素

源ができなかった。その結果モノエン酸が生成しなかったものと推定した。

またヨウ化マンガン触媒は、モノエン酸が生成しない、しかも重合反応も進んでない時点に着目し、製造面から共役化触媒として興味をもたれた。

本研究は化学技術研究所橋本哲太郎博士(当時)から指導を受けた。分取 GPC は当所服部滋博士が、けい光 X 線分析は西末雄博士が測定した。また実験の一部を担当された工学院大学学生藤林宏之氏(当時)以上の方々に深く感謝する。なお本研究の一部は日本化学会第 36 年会(昭和 52 年大阪)第 37 年会(昭和 53 年ハワイ)で発表した。

(昭和 55 年 12 月 12 日受理)

文 献

- 1) 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **19**, 33 (1970)
- 2) 未発表データ
- 3) 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **24**, 161 (1975)
- 4) 未発表データ
- 5) 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **27**, 148 (1978)
- 6) 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **24**, 851 (1975)
- 7) 窪田安彦, 油化学, **30**, 220 (1981)