報 文

ヨウ素を増感剤としたリノール酸メチルの
光共役化反応

関 桂・金子 良平・小林 克夫

宇都宮大学工学部応用化学科(〒321 宇都宮市石井町 2753)

Photoconjugation of Methyl Linoleate in the Presence of
Iodine as a Sensitizer

Katsura SEKI, Ryohei KANEKO, and Katsuo KOBAYASHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of

Engineering, Utsunomiya University

(2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi, 〒321)

The authors previously reported that polyunsaturated fatty acids having 1,4-diene structure can be easily conjugated at ordinary temperature using iodine as a photosensitizer.

This paper describes the optimum conditions for the iodine-sensitized conjugation of methyl linoleate under irradiation with a 100 W high-pressure mercury lamp and the mechanism involved.

A nonpolar solvent such as petroleum ether was used in this reaction. The optimum conditions of the reaction were as follows: approximately 0.1% of the amount of iodine added; 10% of the concentration of linoleate; room temperature; and irradiation for 1.5 h with a mercury lamp. Under these conditions, methyl linoleate was converted to conjugated dienoates in yields of approximately 80% along with small quantities of methyl *trans*-octadecenoates and polymers. No positional transfer selectivity of double bonds could be detected at all. The conjugated products were present in equal amounts as a mixture of methyl 9, 11- and 10, 12-octadecadienoates (the ratio of the *cis*, *trans* and *trans*, *trans* forms was 3:7).

It is considered that iodine atoms react only with the 1,4-diene system in this iodine-sensitized conjugation to first form a bridged iodoalkyl radical intermediate which is subsequently converted mainly into *cis*, *trans* conjugated forms accompanied by a shift of hydrogen and finally the geometrical isomerization equilibrium mentioned above is attained.

1 緒 言

リノール酸、リノレン酸などのポリエン化合物は、1,4-ジエン構造をもち、その共役異性化反応は古くから研究されてきた。触媒としては水酸化アルカリ、ニッケル・カーボン、ヨウ素及びその誘導体、カリウムアルコキシド、鉄ペンタカルボニルなど多くの報告^{1)~3)}があり、二、三のものは塗料用油の製造に、脂肪酸組成の分析法に利用された。しかしこれらの反応の多くは(苛)酷な条件を要する。著者らは前報¹⁾において、ヨウ素を光増感剤とすればポリエン酸類は常温で容易に共役異性化することを見いだした。なおヨウ素を用いた光反応として

は共役ポリエン酸類のエライジン化^{1),5)}や、低温下でのオレフィンからジヨード化合物への誘導例⁶⁾などがあるが、位置異性化に用いた文献は見られない。

ここでは試料としてリノール酸メチルを用い、水銀灯照射下におけるこの増感共役化反応の最適条件を検討すると共に、反応生成物及び異性化機構について考察したので報告する。

2 実 験

2.1 機器分析

GC 及び熱分解 GC 測定は 20% LAC-3 R-728/Celite 60~80 mesh (φ 4 mm×2 m) のカラムを装着

した YANAGIMOTO GCG 220 型ガスクロマトグラフ (TCD) を用いて、主としてカラム温度 215°C で行った。ここでの熱分解 GC とは、上記条件下でオゾンド溶液を直接 GC に導入し、オゾンドを注入口で開裂させ、生成するアルデヒド類をそのまま分析する方法である。

IR は HITACHI EPI-S₂ 型赤外分光光度計を使用し、液膜法または KBr 錠剤法で測定した。

UV は Beckman DU 型分光光度計で、ヘプタン溶液として測定した。

2.2 リノール酸メチルの製取

サフラワー油脂肪酸メチルを尿素付加分別法により処理し、その母液部を精留してリノール酸メチルを得た。bp 180~188°C/6 mm Hg, n_D^{20} 1.4617, けん化価 190.4, ヨウ素価 171.8, 純度 99.3%。

2.3 リノール酸メチルのヨウ素増感異性化

反応には 100 W 内部照射型高圧水銀灯装置 (ウシオ電機製 UM-102 型, パイレックスフィルター, 容量 300 mL) を使用した。

まずヨウ素溶液をつくり、これにリノール酸メチルを加えて試料溶液 (wt/vol) 300 mL を調製し、窒素導入下, 増感異性化を行った。定期的に 5 mL の反応液を採り, 常法によりチオ硫酸ナトリウム処理して反応生成物とした。その n_D , TLC, UV, GC, IR など測定して反応追跡すると共に, UV から共役オクタデカジエン酸メチル (以下共役ジエンと略記) 含量⁷⁾を算出した。

なお反応溶媒はそれぞれ所定の精製を行い, 石油エーテルは bp 40~60°C の留分を使用した。

反応温度は Fig.-5 及び Fig.-7 を除き, すべて 25°C である。

2.4 *cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエン酸の分画

反応生成物 (共役ジエン 79%, 20 g) を加水分解して脂肪酸とした。これから再結晶及び尿素付加分別法を併用して, *cis, trans*-共役ジエン酸 (92%, 1.6 g) 及び *trans, trans*-共役ジエン酸 (mp 47.5~48.5°C, 95%, 8.2 g) とに分画した。

2.5 *trans, trans*-共役ジエンの幾何異性化

trans, trans-共役ジエン 10%, ヨウ素 0.05~1% の石油エーテル溶液を調製 (内部標準としてパルミチン酸メチル 0.1 モル当量を含有) し, 2.3 の水銀灯照射装置を用いて異性化反応を行った。反応生成物の分析は UV, GC 及び IR により行った。

2.6 反応生成物のオゾン分解

2.3 の反応生成物及び 2.4 の共役ジエンそれぞれ 1 g をクロロホルム 10 mL に溶解し, -20°C でオゾン化した。前者はそのまま熱分解 GC により分析した。また後者は減圧下で溶媒を留去し, 酸化分解してカルボン

酸を得た後, メチルエステルとし GC 分析を行った。

3 結果と考察

3.1 ヨウ素増感共役化の最適条件

ヨウ素は, 溶媒の違いにより 3 種の色相 (a~c) を呈する。a) 紫色溶液: 石油エーテル, ヘキサン, 四塩化炭素, クロロホルム, 二硫化炭素など b) 赤紫色溶液: ベンゼン, トルエンなどの芳香族炭化水素 c) 褐色溶液: 水, アルコール, アセトン, エーテル, アミン類。

これら溶液の色相は温度によって変わる場合がある。例えば紫色の二硫化炭素溶液をドライアイスの温度に冷却すると褐色になり, 褐色溶液は一般に加温すると紫色になり冷やすと元に戻る。紫色溶液ではヨウ素蒸気と良く類似した吸収スペクトルを示し, ヨウ素は分子状態で存在する。赤紫色溶液中ではベンゼンなどと π - σ 型の弱い電荷移動錯体を形成し, また褐色溶液ではそれより安定な錯体として存在するためと説明されている⁸⁾。

そこで, この共役化の最適条件を検討するのに先立ち, まず上記 3 種の色相を呈する代表的な石油エーテル, ベンゼン及びエタノール溶液に, 試料のリノール酸メチルを添加し, その電子スペクトルを測定した (Fig.-1)。石油エーテル溶液の場合, 紫色から赤紫色を呈した。これはヨウ素が試料の二重結合と π - σ 型の弱い結合を形成するためであり, スペクトル的にも可視領域でのブルーシフトが観察された。エタノールや $\lambda_{\max}$ 298 nm に電荷移動吸収帯を示すベンゼン溶液の場合には, 試料

P: Petroleum ether, B: Benzene, E: Ethanol

Fig.-1 Electronic spectra of various solutions containing iodine and methyl linoleate.

Fig.-2 Effect of solvent on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer at 25°C.

添加の影響は特に認められなかった。

これらの点を考慮して、次にこの共役化反応に及ぼす溶媒の影響を調べた。Fig.-2 に示した様に、試料 10%，増感剤 0.1% の溶液では、石油エーテルの場合が最も速やかに反応し、1.5 h で共役ジエンが約 80% の平衡に達した。ベンゼン、四塩化炭素となるに従い反応が遅くなり、平衡に達するのにそれぞれ約 1.5 h, 3 h を要した。 $\lambda_{\max}$ 318 nm に吸収を有する二硫化炭素では、2 h で平衡になったが、共役ジエン量は 60% にとどまった。またアセトン及びエタノールではほとんど反応せず、これはヨウ素が溶媒と光化学反応を起こすためか、あるいは液体格子貫入錯体⁹⁾を形成し安定化するためと考えられる。

この増感反応では、試料溶液として 500 nm 付近に吸収極大を示し、しかもバイレックスフィルター条件下での紫外領域にそれ自身が吸収を持たない溶媒、とりわけ炭化水素系のものが良い結果を与えた。

そこで、リノール酸メチルの 10% 石油エーテル溶液に、0.01~0.3% のヨウ素を添加してその影響を調べた。Fig.-3 の様に、ヨウ素濃度の低い範囲では共役ジエン生成量は添加量の増加に伴って急速に増大し、0.1% の場合はほぼ最大平衡（約 80%）に達した。さらに高濃度になると生成量の減少が見られ、不溶性重合物及び微量のモノエンの副生も認められた。なおヨウ素熱異性化の際には著量の *trans*-オクタデセン酸メチルが生成するとの報告¹⁰⁾も見られる。

次にヨウ素量 0.1% における試料濃度の検討を行った (Fig.-4)。低濃度、すなわち試料に対する増感剤の比

Fig.-3 Effect of iodine concentration on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer at 25°C.

Fig.-4 Effect of fat concentration on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer at 25°C.

率が高い場合には反応は速やかに進行するものの、重合のため共役ジエン生成量はわずかながら低下した。5%, 10% の場合は 1~1.5 h で平衡になり、15% では平衡に達するのに 3 h を要したが、反応が温和になるため最終的に生成する共役ジエン量は 82% であった。リノール酸メチル 20% では明らかに増感剤不足のため、反応は非常に遅くなった。

先に触れた様に、この反応においては試料溶液の色相、すなわちヨウ素の溶存状態が重要であり、これは温度に

Fig.-5 Effect of temperature on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer.

よっても異なる。これまでの実験はすべて反応を 25°C で行ったので、次に温度の影響を調べた。Fig.-5 に示した様に、二ヨウ化合物が安定に存在し得る -25°C では、共役異性化はほとんど進まなかった。やはり温度の上昇に伴って共役ジエン生成量の増加が見られ、25°C、40°C で最大になった。しかし 40°C では不溶性重合物の生成も認められた。

先の Fig.-2 に示した様に、反応は緩やかであるが比較的好結果を与えた四塩化炭素につき、ヨウ素添加量の影響 (Fig.-6) 及び反応温度の効果 (Fig.-7) を調べた。この溶媒でも増感剤 0.1%，試料濃度 10% 程度が良好であり、また反応温度 50°C では 50 min で共役ジエン量は最高 (約 80%) になるが、その後は重合のため減少する傾向を示した。

以上のことからヨウ素増感異性化反応は、溶媒として石油エーテルやヘキサンなどを用い、ヨウ素添加量約 0.1%，リノール酸メチル濃度約 10%，常温で光照射するのが最適と考えられる。

3・2 反応生成物の検討

反応生成物は IR において、988 cm^{-1} に *trans, trans*-共役ジエンによる強い吸収と *cis, trans*-共役ジエンによる弱い 948 cm^{-1} の吸収帯が現れ、また 965 cm^{-1} にトランス孤立二重結合によるショルダーも見られた。なお GC によれば *cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエンの比率は大体 3 : 7 であり、*cis, trans*-共役ジエンのヨウ素増感幾何異性化の結果⁵⁾と一致した。

また本実験で分画した *trans, trans*-共役ジエンの石油エーテル溶液における幾何異性化を行った。これによ

Fig.-6 Effect of iodine concentration on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer at 25°C.

Fig.-7 Effect of temperature on photoconjugation process of methyl linoleate with iodine-sensitizer.

るとヨウ素濃度 0.05~0.25% の範囲では濃度に関係なく異性化平衡 (*cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエン生成比 約 3 : 7) に達し、ほとんど副反応が認められなかった。しかし 0.75% 以上と高濃度になるに従い不均化反応が顕著となり、*trans*-モノエン酸メチルと重合物の副生も増大した。ヨウ素量 0.05% の結果を Fig.-8 に示した。

次に共役異性化に際し、二重結合の移動に特異性があ

Fat concentration: 10%
 Iodine concentration: 0.05%
 Solvent: Petroleum ether
 —○— methyl *trans,trans*-octadecadienoates
 —△— methyl *cis,trans*-octadecadienoates

Fig.-8 Photoisomerization process of methyl conjugated *trans,trans*-octadecadienoates with iodine-sensitizer at 25°C.

るかどうか調べた。2・3 の反応生成物のオゾンドを熱分解 GC で分析したところ、9, 11-及び 10, 12-共役ジエンに対応するヘプタナールとヘキサナールが、また 9-オキソノナン酸メチルと 10-オキソデカン酸メチルがそれぞれ 1 : 1 の割合で検出された。一方反応物から分画した *cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエンのオゾン分解においても、いずれもヘキサ酸、ヘプタン酸、アゼライン酸及びセバシン酸のメチルエステルを与えた。またアゼライン酸とセバシン酸の生成比はやはり両者とも 1 : 1 であった。これらの事実から、この共役化反応においても位置移動選択性は全く認められず、9, 11-及び 10, 12-異性体の等量混合物であった。

以上のことから、この共役化ではそれぞれ *cis*-9, *trans*-11-; *trans*-9, *cis*-11-; *cis*-10, *trans*-12-; *trans*-10, *cis*-12- 並びに *trans*-9, *trans*-11-; *trans*-10, *trans*-12-共役ジエンが約 3 : 7 の比で生成したことになる。

3・3 ヨウ素増感異性化の反応機構

反応機構を考えるにあたって、この反応の特徴的な事項を下記に示した。

1) 1, 4-ジエン構造のリノール酸メチルとヨウ素を含む試料溶液（赤紫色）に、光照射すると速やかに退色が起こり、これを暗所に戻すと元の溶液の色相に回復する。なお、この段階では異性化は起こっていない。さらに照射を続けると褐色を呈して反応が始まり、この段階ではもはや光を遮断しても元の色相に戻らない。この反応では最終的に 80% 程度の共役ジエン (*cis, trans* 及び *trans, trans* の比 3 : 7) を生成した。

2) オレイン酸メチルの場合には、この様な色相の変

化は見られず、エライジン化も全く認められなかった。

3) この増感反応は白色蛍光灯照射下でも速やかに進行する。なお白色蛍光灯はハロリン酸カルシウムを蛍光体としており、600 nm を中心波長とした可視光線を放出する。

4) 1) と同様な溶液を暗所で 4 h 還流、あるいは暗所に一夜放置した場合、共役ジエン生成量はいずれもわずかに 1~2% にとどまった。

5) 反応溶液を活性アルミナに通すと無色になるが、散乱光でも微量のヨウ素を再遊離して淡赤紫色を呈した。

以上の事実を考慮して、反応機構を次の様に考察した。この増感共役化が蛍光灯照射でも進行する点や、Fig.-1 の石油エーテルあるいはベンゼン溶液の電子スペクトルなどから、高圧水銀灯の場合には可視波長、特に 436, 546 及び 577~579 nm の光が反応に関与したものと考えられる。

従ってこの反応では、まず可視光線によるヨウ素分子の解離が起こり、次にヨウ素原子がリノール酸メチルの二重結合へ付加し、橋かけ構造のヨードアルキルラジカルを形成する。ここで水素移動を起こして、より安定な共役ラジカルに移行する。次に、これからヨウ素原子が脱離する際、幾何異性化を伴ってシス、トランスを主体とする共役ジエンへ変換する。このものはさらにヨウ素増感幾何異性化により、最終的に *cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエンの平衡に達する。なお先に述べた様に 1, 4-ジエンとモノエンとは反応性に明らかな違い 1), 2) がある。1, 4-ジエン系においては、中間体ヨードアルキルラジカルがヨウ素が隣接する二重結合

Fig.-9 Conjugation mechanism of methyl linoleate in the presence of iodine as a sensitizer.

と π 錯体を形成してそれ自体安定化し、ラジカル生成を容易にするものと考えられる。幾何異性化の際にも共役ジエンはヨウ素原子と π -アリル型の錯体を形成し得るのに対し、モノエンでは形成されずエライジン化も進行しないものと推測される。

また先に述べた様に、照射開始と共に反応溶液の退色が認められたことは、反応初期にヨウ素分子の橋かけヨードアルキルラジカルへのトランス付加が起こり、無色の二ヨウ化物の生成を予想させるものである。しかしこの化合物は常温では不安定⁶⁾であり、異性化の進行に伴いFig.-9に示した様な経路で徐々に消失し、最終的にはほとんど残っていなかった。さらに共役異性化の進行に伴い、還元されたtrans-オクタデセン酸メチルや、またTLCによるとダイマーなどの重合物の存在も少量認められた。この様な共役ジエン経由の不均化反応も多少起っている様である。

この反応機構については、今後中間体や生成物などの観点から詳細に検討する予定である。

〔平成元年(1989)5月12日受理〕

文 献

- 1) 不飽和脂肪酸異性化の総説は、H.J. Harwood,

Chem. Rev., **62**, 134 (1962); 橋本哲太郎, 化工資, **30**, 182 (1962); D. Swern, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", 4th Ed., Vol.1, John Wiley & Sons, New York (1979), p. 159

- 2) J. Ugelstad, B.J. Jenssen, P.C. Mörk, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 323 (1962); 高木 徹, 福住一雄, 南谷晴子, 油化学, **18**, 193 (1969)
- 3) 橋本哲太郎, 椎名久子, 油化学, **9**, 79 (1960); 椎名久子, 橋本哲太郎, 油化学, **24**, 161 (1975)
- 4) 金子良平, 関 桂, 小宮山勝志, 近喰秀男, 日化, **91**, 1193 (1970)
- 5) J.R. Chipault, J.M. Hawkins, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 176 (1960)
- 6) P.S. Skell, R.R. Pavlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2956 (1964); A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1968), p. 353
- 7) 日本油化学協会編, "基準油脂分析試験法", (1971) 2. 4.15-71
- 8) J. Kleinberg, A.D. Davidson, *Chem. Rev.*, **42**, 601 (1948); 長倉三郎, "有機電子理論", 培風館 (1966), p. 186; 早川久雄, 化学教育, **18**, 230 (1970)
- 9) P.A.D. de Maine, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1192, 1199 (1957)
- 10) 窪田安彦, 橋本哲太郎, 油化学, **23**, 301 (1974); 油化学, **25**, 393 (1976)

国際油脂情報

[Cocomunity 15 Oct. 1989 吉富和彦]

★マレーシア、ココナツ製品の輸出増加へ

マレーシア1次産業省の予備統計によれば、マレーシアのココナツ製品の輸出は1989/90年度に増加する見込みである。ココナツ製品にはフレッシュ・ナツ、乾燥ココナツ及び精製ココナツ油が含まれる。このうち乾燥ココナツは1988年の32,625tから1989年には35,000tへと最も大きく伸び、次いでフレッシュ・ナツが4,560万個から4,600万個に増大し、精製ココナツ油も1万7,900tから1万8,000tへと増加する。1990年の主要ココナツ製品輸出目標は次のようである。フレッシュ・ココナツ4,800万個、乾燥ココナツ3万8,000t、ココナツ原油3万6,000t、精製ココナツ油2万t。マレーシアのココナツ製品輸出市場はアメリカ、シンガポール、ホンコン、バングラデシュ、西ドイツ、オランダ及びカナダである。

★UCAP/PCRDFのアフラトキシンを含まないコブラに関するセミナー

フィリピン連合ココナツ協会(UCAP)とフィリピン・ココナツ研究開発財団(PCRDF)は、共催でミンダナオにおいてアフラトキシンを含まないコブラ生産に関するセミナーを開催した。本セミナーはコブラ生産工程における適正な乾燥技術の重要性と、アフラトキシン汚染の原因となるカビの生成を止める化学薬品の使用に焦点が置かれた。本セミナーは不適当な天日乾燥法がしばしば実施されているミンダナオ島のクタバト及びダバオにおいてアフラトキシン含量がもっとも高いので、ミンダナオにおいて開催されたとPCAはいう。

★インド、油糧種子増産のための共同体を推進

インドのカルカッタで行われた油糧種子と農業技術に関する最近のセミナーでは、研究開発を押し進めることにより、油糧種子の開発推進のための共同体を採用するよう食用油製油工業界に呼びかけを行った。

この目的のため、各地の製油企業は個々もしくはグループを組んでいくつかの共同体を結成し、地域的に搾油される油糧種子の生産と生産性の増大を図るよう要請された。製油企業は、特定生産者により全油糧種子が購入されることになるという理解のもと、高収率の油糧種子の品種を適当な時期に適当量、補助金付き料金で調達できる見込みである。