報 文

ヨウ素を増感剤としたリノレン酸メチルの光共役化反応

関 桂・金子良平・五月女武雄・関口 薫
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 Linolenate in the Presence of Iodine as a Sensitizer

Katsura SEKI, Ryohei KANEKO, Takeo SAOTOME, and Kaoru SEKIGUCHI
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
(2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi, 〒321)

In the previous paper, we reported the optimum conditions for the iodine-sensitized conjugation of methyl linoleate and its reaction mechanism.

This paper discusses isomerization arising from irradiation with a 100 W high-pressure mercury lamp using methyl linolenate with a 1,4,7-triene structure. Conjugated diene-trienoates and small amounts of conjugated trienoates are formed in this reaction. Slightly milder conditions than in methyl linoleate are suitable for the formation of conjugated diene-trienoates. The reaction conducted at room temperature using a sample with a concentration of 10 to 20% adding approximately 0.1% of iodine to a nonpolar solvent such as petroleum ether by irradiation for 4 ~6 h is considered optimum. To obtain conjugated trienoates mainly, however, milder conditions such as no more than 0.03% iodine should be used. Under such conditions, the amounts of conjugated compounds were as much as about 70% (conjugated diene-trienoates 55~62%; conjugated trienoates 8~15%) of the reaction products.

This sensitized isomerization proceeds in the same way as indicated in the previous report and double bonds shift only in the direction of the conjugation.

1 緒 言

先に著者ら^{1),2)}は、1,4-ジエン構造を持つリノール酸メチルのヨウ素増感反応について検討し、その最適条件並びに共役化機構について明らかにした。必須脂肪酸の一つであり、1,4-ジエンをさらに累積した1,4,7-トリエン構造を持つリノレン酸メチルのヨウ素増感異性化には興味深いものがある。リノレン酸メチルの共役化については水酸化アルカリ³⁾、カリウム t -ブトキシド⁴⁾などを触媒とした報告があり、これらの場合は共役ジエン系及び共役トリエン系を持つオクタデカトリエン酸メチル(以下それぞれ共役ジエン及び共役トリエンと略記)に移行するが、シス、トランス型の共役ジエンが主体である。そこで今回、リノレン酸メチルを試料として用い、水銀灯照射下におけるヨウ素増感異性化反応を明らかにすると共に、その反応条件を検討した。

2 実 験

2・1 機器分析

GC, 熱分解 GC, IR 及び UV は前報²⁾と同様に測定した。

2・2 リノレン酸メチルの製取

あまに油混合脂肪酸を尿素付加分別法で処理し、その母液部からイソプロピルエーテル不溶性六臭化物(mp 180~181°C)を得た。次にこれを脱臭素、エステル化した後、精留によりリノレン酸メチルを製取した。bp 160~168°C/2 mmHg, d_4^{20} 0.8997, n_D^{20} 1.4713, けん化価 191.3, ヨウ素価 260.1, 純度 99.0%。

2・3 リノレン酸メチルのヨウ素増感異性化反応

使用した 100 W 内部照射型高圧水銀灯装置(ウシオ電機製 UM-102 型)及び実験方法は前報²⁾と同様であり、反応は Fig.-4 を除きすべて 30°C で行った。反応溶液を適宜採取し所定の処理を行い、その n_D , UV,

GC, IR, TLC により反応追跡すると共に, 生成物中の共役ジエン及び共役トリエン含量を UV から算出⁵⁾した。

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℃ の留分を使用した。

2・4 共役オクタデカトリエン酸の分画

2・3 によって得られた生成物を加水分解した後, その脂肪酸を石油エーテルから再結晶して無色板状晶 (mp 72~73℃) の共役オクタデカトリエン酸を分画した。またこの母液部から尿素付加分別法及び再結晶を繰り返して, 4 種の共役ジエン酸部を濃縮した。

2・5 反応生成物のオゾン分解

2・3 の反応生成物及び 2・4 で分画した共役トリエンについて前報²⁾と同様にオゾン化し, 得られたオゾニドを熱分解 GC により分析した。

3 結果と考察

3・1 ヨウ素増感共役化の最適条件

前報²⁾において, ヨウ素は溶媒の種類や温度の違いによりその色相を異にし, これがヨウ素の溶存状態と密接に関係することを述べた。ヨウ素を石油エーテル, ベンゼンあるいはエタノールなどに溶解すると, それぞれ紫, 赤紫あるいは褐色の 3 種の色相を呈する。これらの溶液に試料のリノレン酸メチルを添加したところ, リノール酸メチルの場合とほぼ同じ電子スペクトルを示した。すなわち後者 2 種の溶液には試料添加の影響はほとんど認められなかった。しかし石油エーテルの場合には, 溶液の色相も紫色から赤紫色を呈し, スペクトル的にもわずかながら可視領域 ($\lambda_{\max}$ 522 nm) のブルーシフトが認められた。

これらの点を踏まえ, まず 1,4-ジエン系の比較をかね, ヨウ素増感反応に及ぼす溶媒の影響を検討した。その結果 Fig.-1 に示した様に, 前報²⁾とほぼ類似した傾向が認められた。試料濃度 10%, 増感剤 0.1%, 反応温度 30℃ においては, 石油エーテルの場合に最も共役ジエン化が進み, 4 h で約 60% の平衡に達した。しかし共役トリエンはそれより短時間 (2 h 程度) で約 10% に達した後, 時間と共に減少する傾向を示した。ベンゼンでは共役化が速やかに進行し, 共役トリエン生成量も良好であったが, 共役ジエンの平衡値は多少低下した。なおリノール酸メチルの場合と同様, 照射波長領域に溶媒自身の吸収を持つ二硫化炭素では反応が遅れ, アセトンではエタノールと同様, 増感共役化がほとんど進行しなかった。四塩化炭素の場合には, 反応中塩化水素の発生を伴い, 塩化水素付加物並びに重合物の生成も認められた。

この様に反応溶媒としては, ヨウ素を分子状で溶解し, またそれ自身が 300 nm より長波長に吸収帯を示さない

Fig.-1 Effect of solvent on photoconjugation process of methyl linolenate with iodine-sensitizer at 30°C.

Fig.-2 Effect of iodine concentration on photoconjugation process of methyl linolenate with iodine-sensitizer at 30°C.

炭化水素系のものが最適と考えられる。

そこで, 以下の実験ではすべて石油エーテルを用い, 次にヨウ素量について検討した。すなわち試料の 10% 溶液に, 増感剤を 0.01~0.3% 添加して異性化を行った (Fig.-2)。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% で最高になり, それより高濃度ではむしろ減少傾向が見られた。これに対し共役トリエン生成量は, 0.03% 添加時に最大

Fig.-3 Effect of fat concentration on photoconjugation process of methyl linolenate with iodine-sensitizer at 30°C.

値(約15%)を示し、さらに長時間照射すれば共役ジエンも最大平衡に達するものと考えられた。

次にヨウ素を0.1%添加した際の試料濃度の影響を調べた。Fig.-3から明らかな様に、低濃度すなわち試料に対するヨウ素の比率が大きいもの程反応が速やかに進行して共役ジエンは短時間で平衡に達したが、共役トリエン生成量はむしろ低下した。すなわち試料濃度5%, 10%では共役ジエン及び共役トリエン生成量は、それぞれ2h, 3h及び40min, 1.5hで最高になるが、その後共役トリエンは重合物へ移行する様である。試料15~20%では共役ジエンが平衡に達するのに6h程度を要したが、反応が温和になるため最終的な生成量は62%に達した。25%では共役ジエン生成が遅くなったが、共役トリエンに関しては比較的良好であった。

これまでの反応は30°Cで行ったが、次に温度を-30~40°Cと変えてその影響を検討した(Fig.-4)。やはり-30°Cでは二ヨウ化物の生成が優先するためか共役化はほとんど進行しなかった。10°Cから40°Cとなるに従い共役化生成物は急激に増加した。一方共役トリエンは10°Cにおいて8hでも増加傾向にあるのに対し、30~40°Cでは2h付近をさかいにして不溶性重合物の副生を伴いわずかながら減少した。

以上述べてきた様にリノレン酸メチルは1,4,7-トリエン構造であるため、リノール酸メチルに比べ反応が複雑になったが、主生成物として共役ジエンと少量の共役トリエンが得られた。またTLCによると共役生成物の二量化や重合による副生成物も認められた。この共役ジエン生成については先のリノール酸メチル²⁾の場合よりやや温和な条件が適切であり、石油エーテル、ヘキサン

Fig.-4 Effect of temperature on photoconjugation process of methyl linolenate with iodine-sensitizer.

やベンゼンなどの無極性溶媒下で、0.1%程度のヨウ素を添加し、試料濃度を10~20%、常温で4~6h光照射するのが適当と考えられる。一方共役トリエンに関しては、ヨウ素添加量を0.03%程度におさえた温和な条件下で行うのが望ましい。この様な条件下では、共役化生成物はいずれも約70%(共役ジエン55~62%, 共役トリエン8~15%)に達した。

3.2 反応生成物

反応生成物のIRにおいて、 990 cm^{-1} 及び 950 cm^{-1} 付近にそれぞれ *trans, trans*-共役体の生成を示す強い吸収と *cis, trans*-共役ジエンによる弱い吸収が現れ、その他 965 cm^{-1} にトランス孤立二重結合による微弱な吸収が見られた。この様に生成物の共役ジエン及び共役トリエン系は全トランスのものが主体であった。

また生成物のGCは非常に複雑であり、微量のモノエンとジエン、それに連なる著量の共役ジエンのピーク群が、最後に α -及び β -エリオステアリン酸メチルの保持時間とほぼ一致する共役トリエンのピークが現れた。この共役トリエンのうち、多量生成物であり保持時間の大きいものを分画した。そのIR, GC, UV またオゾニドの熱分解GCによりブタナルと10-オキソデカン酸メチルを検出したことなどから、*trans*-10, *trans*-12, *trans*-14-オクタドカトリエン酸メチルと同定され、少量成分はそのモノシス体と推定された。主生成物である共役ジエンはGC的に4種生成し、はじめの2ピークは 948 cm^{-1} に吸収を持ち *cis, trans*-共役ジエン体であり、保持時間の大きい3, 4番目のピークは 990 cm^{-1} に強い吸収を示し *trans, trans*-共役ジエン体と

Fig.-5 Photoconjugation path of methyl linolenate in the presence of iodine as a sensitizer.

考えられた。

3.3 反応機構

以上の事実と前報²⁾で述べたこの反応の特徴を考慮すると、増感異性化反応の機構は次の様に考察される。ヨウ素はリノレン酸メチルの二重結合と π 錯体を形成するが、これは非常に不安定であり、 σ 錯体へ移行することなく光により容易にヨウ素を再解離する。従って、まず可視光線(特に436, 546及び577~579 nm)により解離したヨウ素原子がリノレン酸メチルの二重結合を攻撃し、橋かけ構造のヨードアルキルラジカルを形成する。それから2つの経路に分かれ、これにヨウ素がトランス付加すると二ヨウ素付加物を生成し、また水素移動を伴うとより安定な共役ラジカルへ移行する。前者は初期段階では生成するが室温では不安定であるため、時間と共に後者に移行する。次いで後者からヨウ素原子が脱離して共役化が進行するわけであるが、その際幾何異性化を伴って安定なトランス体が主成分となる。

ヨウ素原子のリノレン酸メチルへの攻撃には、中央と両端の二重結合の3個所がある。Fig.-5に示した様に、中央の二重結合に付加が起ると、9, 11, 15-及び9, 13, 15-共役ジエンを生成する。これらは二重結合間に2個のメチレンを有するためこれ以上反応は進まず、共役系の幾何異性化のみが進行する。一方、両端すなわち9及び15位二重結合への攻撃では10, 12, 15-及び9, 12, 14-共役ジエンを経た後、10, 12, 14-共役トリエンまで移行する。この様に生成した共役化物はさらにヨウ

素増感幾何異性化を受け、最終的に全トランス共役系を主体とする生成物を与える。

また増感異性化生成物につき、そのオゾニドの熱分解GCを行ったところ、プロパナールとブタナール並びに9-オキソノナン酸メチルと10-オキソデカン酸メチルが検出された。この事実からも二重結合の移動は共役化の方向にのみ進行することが明らかである。

先に述べた様に、この異性化では共役トリエンが共役ジエンより速やかに平衡に達し、その後減少傾向を示した。これは恐らくいったん生成した共役トリエンの一部がDiels-Alder型の二量体や不溶性多量体へ移行するためと考えられる。また前報²⁾と同様、この反応でも不均化によるオクタデカジエン酸メチルの生成が多少認められた。

終わりに、本研究の実験に御協力いただいた小松久人氏に謝意を表します。〔平成元年(1989)5月12日受理〕

文 献

- 1) 金子良平, 関 桂, 小宮山勝志, 近喰秀男, 日化, 91, 1193 (1970)
- 2) 関 桂, 金子良平, 小林克夫, 油化学, 38, 949 (1989)
- 3) J.C. Crowan, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 294 (1949); B.A. Brice, M.L. Swain, S.F. Herb, P.L. Nicols Jr., R.W. Riemenschneider, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 29, 279 (1952)
- 4) J. Ugelstad, B.J. Jenssen, P.C. Mørk, *Acta Chem. Scand.*, 16, 323 (1962); 高木 徹, 福住一雄, 南谷晴子, 油化学, 18, 193 (1969)
- 5) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, (1971) 2. 4. 15-71

国際油脂情報

[Cocomunity 31, Oct. 1989 吉富和彦]

★ITC, 油糧種子・油脂販売者の手引発行へ

ITCの代表 Mrs. M. Maftai氏は油糧種子・油脂販売者の手引を発行する予定である。本刊行物は2冊から成り、主要植物油の取引に関するを網羅している。発行後 ITCは世界の油糧取引業界にこれを導入するため、セミナーを行う計画である。

★アキノ大統領, ココナッツ促進のため訪米

フィリピンのアキノ大統領の訪米日程には、スミソニアン博物館の訪問、優れた科学者等に対する演説及びByrd展示場で開催のフィリピン天然産物展示会の訪問が含まれている。展示会で目立つものにココナッツの樹がある。本展示会の資料提供、パンフレットや“ココナッツは天然物であり、健康によい”とのメッセージを掲載した印刷物の提供には、UCAP(フィリピン・ココナッツ協会連盟)が協賛し、ココナッツ産業界を支持する。