ノ ー ト

ヨウ素を増感剤とした 1,4-ジエン化合物の光共役化反応

関 桂・金子 良平・堂ノ脇久光・式田 一雄

宇都宮大学工学部応用化学科 (〒 321 宇都宮市石井町 2753)

Photoconjugation of 1,4-Diene Compounds in the Presence of Iodine as a Sensitizer

Katsura SEKI, Ryohei KANEKO, Hisamitsu DOUNOWAKI, and Kazuo SHIKIDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
(2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi, 〒 321)

In the course of studies on the iodine-sensitized photoconjugation of 1,4-diene compounds, the effects of terminal functional groups on this reaction were investigated. Linoleic acid and its related compounds, such as methyl linoleate, linoleyl alcohol, linoleyl acetate and *cis*-6, *cis*-9-octadecadiene derived from linoleic acid, were used as samples.

Based on the results of sensitized isomerization, the carboxyl group was without any effect whatsoever. Linoleic acid reacted at the same rate as 6,9-octadecadiene, or faster than that of methyl linoleate, so that maximum equilibrium was attained within 1 h. Moreover, the photoconjugation of linoleyl acetate occurred more slowly than that of methyl linoleate. The amounts of the conjugated compounds were about as much as 80% in either case. With linoleyl alcohol, isomerization was quite slow, the yield being about 10% after 8 h. This is in agreement with the finding that this sensitized conjugation does not proceed in a polar solvent such as ethanol.

Therefore, the reactivities of the end-groups on this iodine-sensitized reaction decrease in the following order :

This reaction apparently occurs through a radical mechanism involving a bridged iodoalkyl radical as an intermediate. The products mainly consisting of *cis*, *trans*- and *trans*, *trans*-conjugated dienes were thus obtained at a ratio of about 3 : 7.

1 緒 言

著者らはリノール酸メチル^{1)・2)}及びリノレン酸メチル³⁾のヨウ素増感共役化について研究し、その反応条件と異性化機構を明らかにすると共に、本法を応用したモノエン類の簡易精製法⁴⁾について報告した。

今回、その一環としてヨウ素増感反応に及ぼす末端官能基の影響を調べた。リノール酸及びこれから誘導したリノール酸メチル、リノレイルアルコール、酢酸リノレイル並びに *cis*-6, *cis*-9-オクタデカジエンを試料とし、その反応性を比較検討した。

2 実 験

2.1 機器分析

UV の測定は、前報²⁾と同様に行った。

GC には YANAGIMOTO GCG 220 型ガスクロマトグラフ (TCD) を用い、主として下記の条件で測定した。カラム：20% LAC-3 R/Celite 60~80 mesh (φ 4 mm×2 m), カラム温度：220°C, He：18 mL/min。

IR は JASCO IR-G 型赤外分光光度計を用いて液膜法で測定した。

2.2 試料の製取

2.2.1 リノール酸及びリノール酸メチル

前報²⁾の様に、サフラワー油脂肪酸メチルから尿素付加分別法及び精留によりリノール酸メチルを分取した。また、このエステルを加水分解して精留を行いリノール酸を得た。

リノール酸：bp 193~197°C/1 mmHg, n_D^{20} 1.4698, d_4^{15} 0.9055, 中和価 200.6, ヨウ素価 180.7, 純度 99.7%, 四臭化物：mp 114.5~115.5°C。

リノール酸メチル: bp 164~172°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.4616, d_4^{15} 0.8917, けん化価 190.4, ヨウ素価 171.7, 純度 99.7%, 四臭化物: mp 58.5~59.5°C。

2・2・2 リノレイルアルコール及び酢酸リノレイル

水素化アルミニウムリチウム 2.5 g を含むエーテル(無水)溶液 80 mL に, リノール酸メチル 30 g のエーテル(無水)溶液 150 mL をかくはん下, -5°C で滴下した。反応液を常法により処理し, これを精留してリノレイルアルコール 23.5 g (収率 87%) を製取した。bp 170~175°C/4 mmHg, n_D^{20} 1.4709, d_4^{15} 0.8642, ヨウ素価 188.9, 四臭化物: mp 87~87.5°C。

リノレイルアルコールを常法により塩化アセチルピリジン-エーテル系でアセチル化し, 精留を行って酢酸リノレイルとした。bp 179~183°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.4614, d_4^{15} 0.8903, けん化価 181.0, ヨウ素価 164.6, 四臭化物: mp 84.5~85.5°C。

なお, この両者はいずれもガスクロマトグラフィーで単一ピークを与えた。

2・2・3 *cis*-6, *cis*-9-オクタデカジエン

リノレイルアルコール 15.2 g をピリジン(無水) 20 mL に溶解し, かくはんしながらこれに *p*-トルエンスルホンニル=クロリド 10.9 g を 10~15°C で滴下した。反応終了後, 所定の処理を行って *p*-トルエンスルホン酸エステル 20.4 g を得た。次に水素化アルミニウムリチウム 2 g のテトラヒドロフラン(無水)溶液 50 mL に, 還流かくはん下で *p*-トルエンスルホン酸エステルのテトラヒドロフラン(無水)溶液 50 mL を 3 h かけて滴下した。さらに 1 h 還流かくはん後, 常法により処理して炭化水素 13.2 g を得た。これをアルミナカラム処理して精留を行い, *cis*-6, *cis*-9-オクタデカジエン 9.3 g (収率 65%) を製取した。bp 120~126°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.4561, d_4^{15} 0.8070, ヨウ素価 202.6, 純度 99.5%, 四臭化物: mp 66.5~67.5°C。

2・3 ヨウ素増感異性化

今回のヨウ素増感反応には, 試料として 5 種の 1,4-ジエン化合物を用いた。高圧水銀灯装置にはウシオ電機製 100 W 内部照射型 (UM-102 型, 100 mL) を使用し, 実験方法は前報^{2),3)}に準じた。

まず必要量のヨウ素を石油エーテル (bp 40~60°C) に溶解した。これに暗所で 1,4-ジエン類を加え, 試料及びヨウ素濃度がそれぞれ 0.3 M, 3 mM の石油エーテル溶液 100 mL を調製し, 直ちに 25°C で 8 h 光照射した。その間反応溶液を適宜採取して所定の処理を行い, その n_D , UV, GC, IR, TLC により反応追跡した。なお, 共役ジエン生成量 $C_2\%$ については, 共役化関連物質の分子吸光係数がすべて等しいものと仮定し, 下記の計算式から算出した⁵⁾。ただし, k_{232} は 232 nm における吸光係数 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ である。

共役リノール酸: $C_2=0.91$ ($k_{232}-0.03$)

共役リノール酸メチル: $C_2=0.96$ ($k_{232}-0.07$)

共役リノレイルアルコール: $C_2=0.86$ ($k_{232}-0.03$)

共役酢酸リノレイル: $C_2=1.00$ ($k_{232}-0.07$)

共役オクタデカジエン: $C_2=0.81$ ($k_{232}-0.03$)

3 結果と考察

前報^{2),3)}で述べた様に, この増感反応ではヨウ素を分子状で溶解し, またそれ自身が 300 nm より長波長域に吸収帯を持たない炭化水素系の溶媒が好ましい。リノール酸メチル²⁾の共役化においては, 試料及びヨウ素をそれぞれ 10%, 0.1% 程度含む石油エーテル溶液に, 常温で 1.5 h 高圧水銀灯照射するのが最適であった。このような条件下では副反応も少なく, 高収率で共役ジエン (約 80%) を与えた。そこで, 今回の実験も上記条件に準じて行い, ヨウ素増感反応に及ぼす末端基の影響を検討した。

試料であるリノレイルアルコール, 酢酸リノレイル及び *cis*-6, *cis*-9-オクタデカジエンは, それぞれリノール酸メチルあるいは *p*-トルエンスルホン酸リノレイルの還元により製取した。なお, 炭化水素への誘導は Dyen⁶⁾と Jamieson⁷⁾の手法に準じて行った。

まず, 1,4-ジエン類を GC (ポリエステル液相 LAC-3 R) によって分析した。その結果, 予想された様に炭化水素, メチルエステル, アセテート及びアルコールの順で溶出し, 相対感度はリノール酸メチルを基準にすると, それぞれ 144, 100, 95, 33 となった。

次に, これら 1,4-ジエン化合物 5 種のヨウ素増感反応を行った。Fig. 1 に示した様に, 6,9-オクタデカジエン及びリノール酸の場合が最も速やかに共役化し, ほぼ 1 h で平衡に達した。リノール酸メチルでは幾分遅れるものの 1.5 h で平衡になった。この様に, カルボキシ基の存在による障害は全く認められず, むしろメトキシカルボニル基を持つ化合物より速やかに反応した。興味深いことに, 酢酸リノレイルはエステルにもかかわらず, リノール酸メチルよりさらに反応が遅れ, 平衡になるのに 4 h を要した。これら 1,4-ジエン類は, 末端基の相違により反応性の違いがあるものの, いずれも最終的な異性化率は約 80% に達した。

これに対して, リノレイルアルコールでは異性化が非情に緩慢となり, 8 h でも 10% 程度に留まった。これはエタノールなどの極性溶媒中ではこのヨウ素増感異性化がほとんど進行せず, 共役化生成物もわずか 2~3% 程度であった事実^{2),3)}とも類似する。

以上のことから, このヨウ素増感共役化における末端官能基の違いによる 1,4-ジエン類の反応のしやすさは, およそ次の様に表せる。

Fig.-1 Effect of terminal groups on photoconjugation of 1,4-diene compounds in the presence of iodine as a sensitizer.

上記の様な反応性の違いを生ずる理由として、次の様に考察される。0.3 M 程度の石油エーテル溶液中では、リノール酸はすべて二量体として存在⁸⁾し、増感剤であるヨウ素の活性を特に低下させない。これに対してリノレイルアルコールでは、ヨウ素がアルコール分子のかごの中に取り込まれて安定な液体格子貫入錯体⁹⁾を形成し不活性化するため、増感反応が阻害される。しかし、アルコールを試料とした場合には、溶媒として用いた時ほど極端ではないため反応はある程度進行した。またリノール酸メチルと酢酸リノレイルはどちらもエステルであるが、ヨウ素活性に及ぼす構造的要因の違いが、反応性に微妙に影響したものと考えられる。

これらの反応生成物は、前報^{1), 2)}と同様な傾向を示した。すなわち、反応初期には異性化物の吸収極大は 233 nm に現れるが、共役化の進行に伴って 232 nm へ移行する。この事実は初期段階では *cis, trans*-共役ジエン

を主体とする生成物を生ずるが、最終的には主としてトランス、トランス体に移行したことを示唆している。また生成物の IR においても、*trans, trans*-共役ジエンに起因する 988 cm^{-1} の強い吸収と、*cis, trans*-共役ジエンの 948 cm^{-1} 、及びトランス孤立二重結合による 965 cm^{-1} の微弱な吸収が認められた。従ってアルカリ異性化の場合¹⁰⁾と異なり、この増感反応での生成物は、*cis, trans*-及び *trans, trans*-共役ジエンが主体であり、GC によるとその生成比は約 3 : 7 であった。また不均化反応により生じた微量の *trans*-モノエンや重合物の副生も確認された。

なお、この増感反応は 1, 4-ジエン構造に特有なものであり、また可視光線を放出する白色蛍光灯下でも速やかに進行する。従って、この共役化では反応初期に可視光によるヨウ素分子の解離が起こり、橋かけヨードアルキルラジカル中間体を経由するラジカル機構^{2), 3)}で反応が進行し、最終的に上記の様な異性化平衡に達するものと考えられる。

[平成元年 (1989) 7 月 31 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) 関 桂, 金子良平, 五月女武雄, 関口 薫, 油化学, 38, 955 (1989)
- 4) 関 桂, 金子良平, 油化学, 38, 959 (1989)
- 5) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法”, (1971) 2.4.15-71
- 6) M.E. Dyen, H.C. Hamann, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 431 (1966)
- 7) G.R. Jamieson, E.H. Reid, *J. Chromatogr.*, 26, 8 (1967)
- 8) 大木道則, “赤外線スペクトル”, 東京大学出版会, (1967), p. 37, 99
- 9) P.A.D. de Maine, *J. Chem. Phys.*, 26, 1192, 1199 (1957); 早川久雄, 化学教育, 18, 230 (1970)
- 10) G.R. Jamieson, E.H. Reid, *J. Chromatogr.*, 29, 44 (1967)