

## 大豆油의 말레酸化生成物の 分別에 關한 研究

朴 西 浩

全南大學校 工科大學 化學工業經營學科

(1976. 12. 9 接受)

### Studies on the Separation of Maleic Anhydride Adducts of Soybean Oil

Suh Ho Park

College of Engineering, Chonnam National University, Kwang-ju, Korea

(Received Dec, 9, 1976)

**要約.** 말레酸化大豆油의 附加生成物의 分別과 그 特性을 究明하기 위하여 大豆油 組成 成分인 올레酸과 리놀酸을 말레酸無水物과 反應시켜, 이를 TLC에 依하여 分別하였다.

展開溶劑로서는 石油에테르 : 디에틸에테르 = 7 : 3~5 : 5 (vol/vol)에서 가장 分別이 잘 되었으며, 4 區分으로 各各 分別되었으며, 이 중에서 主生成物인 第2 區分을 IR 및 UV에 依하여 檢索한 結果는 올레酸附加物과 리놀酸附加物은 succinic acid型 附加를 하고 있으며, 짝지은 디엔 C<sub>18</sub> 脂肪酸은 cyclohexene型의 附加를 이루고 있음을 確認하였다.

**ABSTRACT.** Author studied on the isolation technique and properties of the products obtained by the reaction of soybean oil with maleic anhydride. Before studying above purpose, oleic acid and linoleic acid contained in soybean oil were reacted with maleic anhydride.

Thin-layer chromatography using silica coated plate and solvent system consisting of petroleum ether-diethyl ether = 7 : 3~5 : 5 (v/v) resulted in good effects on the isolation of maleic anhydride adducts. Four fractions were separated and fraction No. 2 were analyzed by IR & UV spectrophotometer, obtaining the following conclusions.

In the case of oleic acid adduct and linoleic acid adduct, it were conjectured that the succinic acid type adduct was formed.

In the case of conjugated C<sub>18</sub> fatty acid adduct, cyclohexene type adduct was formed which differed from oleic acid and linoleic acid adduct.

#### 1. 序 論

水性塗料의 展色劑로 많이 使用하고 있는 말레酸無水物과 大豆油의 附加生成物은 大豆油에 對한 말레酸無水物의 附加率과 附加方法에 따라

많은 生成物을 生成하기 때문에 여러가지 特性을 갖게된다. 말레酸無水物은 짝지은 디엔化合物과 Diels-Alder型의 附加反應을 하여 Cyclohexene 誘導體를 만들기 때문에 짝지은 디엔價測定<sup>1~3</sup>과 일레오스테아르酸의 幾何構造의 測定<sup>4</sup>

등에應用되고 있으며 또한 이反應은 짝지은 디엔酸의 幾何異性體中에서도 *trans-trans* 型의 反應이 쉽게 일어남도 報告<sup>5</sup>되고 있다.

격리된 不飽和脂肪酸과 말레酸無水物과의 反應은 水素移動附加反應으로 succinic acid 誘導體를 生成하며 모노엔과의 反應에서는 200°C 程度의 溫度에서 脂肪酸의 二重結合이 殘存하면서 脂肪酸 1 mol 에 對하여 말레酸無水物 1 mol 이 附加되는데<sup>6,7</sup> 이때 附加되는 位置도 反應條件에 따라 달라지며 幾何異性體에 따라서 그 附加率도 달라지는 事實도 報告<sup>8</sup>되고 있다. 또한 有機過酸化物 存在下에서의 反應生成物로서는 말레酸化 二量體가 生成됨도 確認되고 있다. 이와같이 말레酸化 脂肪酸誘導體가 여러가지로 生成되기 때문에 말레酸化大豆油를 原料로 하고 있는 水性塗料는 그 特性이 多様할 것으로 豫測되며 實際 말레酸化條件에 따라 여러가지 特性을 나타내고 있으며 말레酸化大豆油의 여러 附加生成物에 關하여는 아직 檢討된 바 없다.

大豆油는 一般的으로 리놀酸 50~60%, 올레酸 22~34%, 리놀렌酸 2~8% 및 飽和脂肪酸 10~15% 인 트리글리세라이드로서 주로 격리된 不飽和脂肪酸과 모노엔脂肪酸으로 이루어져 있어 말레酸附加物은 單純한 것이 아님을 알 수 있다.

즉, 大豆油 構成不飽和脂肪酸이 말레酸과 反應하여 生成될 수 있는 cyclohexene 型, succinic acid 型 및 cyclohexene 型과 succinic acid 型이 脂肪酸 1 mol 에 同時 附加하였거나 또는 二次反應物과 重合物等이 生成될 것으로 豫測된다.

따라서 本實驗에서는 이와같이 複雜한 生成物을 究明하기 위한 첫 過程으로써 大豆油 構成脂肪酸을 말레酸化시켜 生成附加物을 薄層크로마토그래피, IR, UV 에 依하여 分別 確認하는 方法을 檢討하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1. 試 料

2.1.1. 올레酸메틸. Nutritional Biochemicals Corporation 製 純度 98%

2.1.2. 짝지은 이중결합 리놀酸메틸. Nutrit-

ional Biochemicals Corporation 製 (98%)의 리놀酸에다 3 倍量의 21% 水酸化칼륨 에틸렌글리콜 溶液中에서 195°C, 한時間 짝지은 이중결합으로 異性化시킨後 鹽酸으로 分解시킨 다음 250°C/5 mmHg 下에서 減壓蒸溜하여 요오드法<sup>5</sup>에 依한 *trans* 異性化를 시키고 -20°C에서 石油에테르로 再結晶을 反覆하여 *trans-trans* 型 짝지은 디엔酸으로 만들었다. 이것을 常法에 따라 메틸에스테르화 減壓蒸溜하여 試料로 使用하였다.

2.1.3. 리놀酸메틸. Nutritional Biochemical Corporation 製 (純度 98%).

2.1.4. 말레酸無水物. 試藥 一級品이며 m. p 52°C, SV. 1135.

### 2.2. 脂肪酸메틸의 말레酸無水物の 附加反應 및 메틸에스테르화

2.2.1. 올레酸메틸과의 反應. 還流冷却器, 溫度計, 炭酸가스注入管, 攪拌器를 具備한 500 ml 플라스크中에 올레酸메틸 132 g (0.5 mol), 말레酸無水物 223 g (2.2 mol)을 취하고 還流溶劑로는 크실렌을 15 ml 加하여 炭酸가스氣流中에서 205°C 5時間 加熱反應시켰다. 反應生成物을 에테르로 抽出하고, 抽出液을 水洗하여 未反應 말레酸無水物을 除去한後, 脫水, 脫溶劑한後 3 倍容積의 메틸알코올 및 觸媒로는 *p*-toluene sulfonic acid 를 말레酸化脂肪酸에 對하여 3% 加하며 炭酸가스 氣流中에서 6時間 還流加熱하여 메틸에스테르화시킨後, 물 및 메틸알코올을 回收한後, 다시 上記의 메틸에스테르화 方法을 3回 反覆하여 에테르로 抽出한後, 3回 水洗하고 5% 炭酸나트륨水溶液으로 中和하여 다시 水洗後 脫水하여 에테르를 溜去하여 말레酸化올레酸的 트리메틸에스테르를 얻었다.

2.2.2. 리놀酸메틸과의 反應. 올레酸메틸의 경우와 같은 反應裝置로 反應시켰다.

리놀酸메틸 75 g (0.25 mol), 말레酸無水物 63 g (0.7 mol) 및 톨루엔 1 l 을 2 l 四口플라스크에 넣고 炭酸가스 氣流中에서 180°C, 5時間동안 反應시킨後 올레酸메틸 附加物의 경우와 같은 처리를 하며 갈색의 말레酸化脂肪酸에스테르를 얻었다.

### 2.3. 生成物の 分析, 分別

2.3.1. 薄層크로마토그래피 (TLC). TLC 의

條件은 다음과 같다.

吸着劑 : Kiesel gel G, 두께 0.5 mm

展界溶劑 : 石油에테르 : 디에틸에테르 = 6 : 4

發色劑 : 요오드蒸氣

2.3.2. 赤外線吸收分光法 (IR). Perkin-Elmer Model 221 Spectrophotometer.

2.3.3. 紫外線吸收分光法 (UV). Perkin-Elmer Model 202 Spectrophotometer.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 生成物의 分別

各 말레酸化脂肪酸에스테르를 10% CHCl<sub>3</sub> 溶液으로하여 마이크로시린지를 사용하여 窒素氣流中에서 TLC 板上에 plot 하여 暗所에서 窒素氣流中에서 展開하였으며 各 條件은 2.3.1에 따라 實驗하였다. 展開劑에 對하여는 石油에테르 : 디에틸에테르 및 메탄올系에 關하여 實驗한 結果로서는 2.3.1에 表示된 組成의 것이 가장 分別效果가 좋았다.

各 말레酸化脂肪酸의 TLC는 Fig. 1에 表示된바와 같다.

Fig. 1에 있어서 R<sub>f</sub> 值가 0.9附近의 第1區分은 未反應脂肪酸메틸에스테르이고 0.75附近의 第2區分이 모노말레酸化脂肪酸트리메틸, 그 以下의 區分은 重合物, 副反應物 및 폴리말레酸化物等이라고 생각된다. Fig. 1에서 올레酸附加物과 리놀酸附加物이 작지은 디엔酸附加物보다 R<sub>f</sub> 值가若干 적게 나타나는 傾向이 있는데 本條件으로는 이 三者가 混合하여 있는 경우에는 分離는 困難함을 알 수 있었다.

또한 리놀酸附加物의 Fr. 3에는 特異한 3個의 스폿으로 區分되었는데 이는 디말레酸化脂肪酸에스테르 또는 그 重合體가 分別된 것으로 생각된다.

TLC에 依한 分別實驗結果 cyclohexene型과 succinic acid型 또는 共存型을 分別하기에는 適合치 못함을 알 수 있었다. TLC의 各 區分을 語어모아 暗所에서 디에틸에테르 : 메탄올 = 1 : 1의 混合溶劑로 抽出하여 各 區分의 重量分率을 求한 結果는 Table 1과 같다.

Table 1에서 主生成物은 各 脂肪酸에스테르에

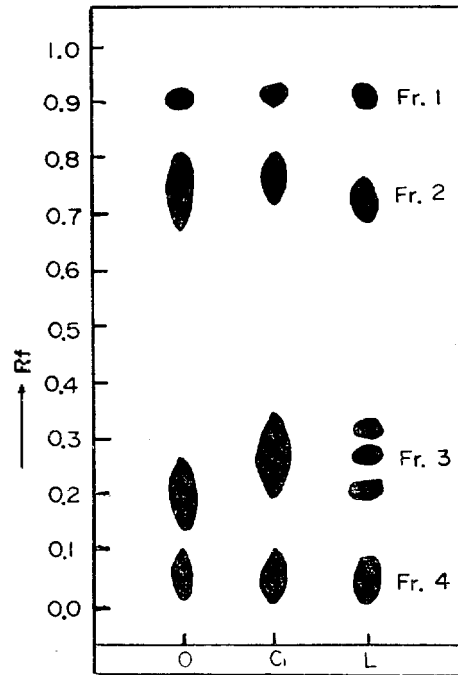


Fig. 1. TLC of methyl esters of maleinized fatty acid. O; Methyl ester of maleinized oleic acid, C; methyl ester of maleinized conjugated fatty acid, L; methyl ester of maleinized linoleic acid.

Table 1. Fractionation of maleinized products by TLC.

No	Fractions (wt%)			
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4
O	11.8	45.3	22.1	20.8
C	7.5	34.0	28.7	29.8
L	11.3	36.7	31.8	20.2

있어서 다같이 第2區分이며 작지은 디엔脂肪酸과 리놀酸에 있어서는 올레酸에 比하여 若干 第3區分에서 共히 많이 나타나고 있는데 이는 反應性이 크기 때문에 重合 또는 디말레酸化脂肪酸에스테르를 生成한 結果라고 생각된다.

#### 3.2. 赤外線吸收分光法에 依한 確認

2.3.2의 分光光度計를 使用하여 食鹽板上薄膜法으로 測定하였다. 말레酸附加生成物은 Fig. 2에 작지은 디엔酸誘導體를 Fig. 3에 그리고 리놀酸에 말레酸이 附加한 것을 Fig. 4에 表示하

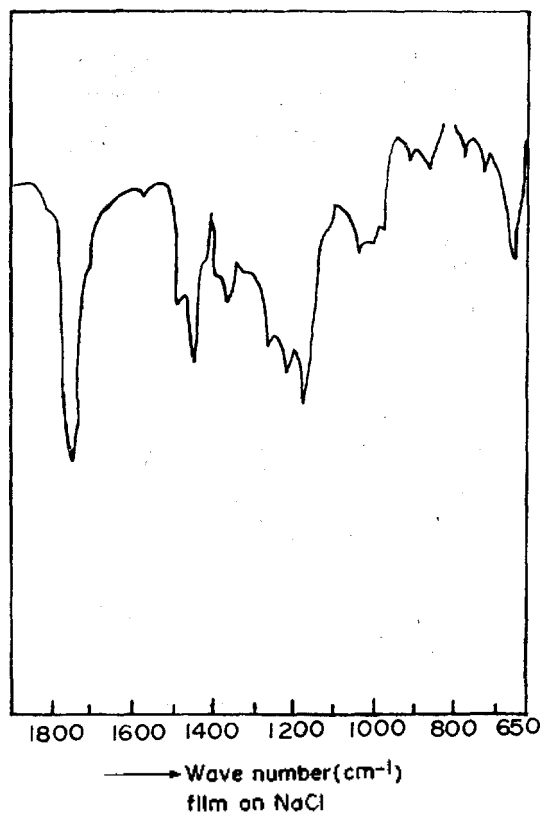


Fig. 2. IR spectra of maleinized oleic acid derivatives (Fr. 2) separated by TLC.

었다. 이들은 TLC에 의하여 分別한 各 Fr. 2를 抽出한 것이다. 滋野는 말레酸無水物이 올레酸에 附加하는 경우와 엘라이진酸에 附加하는 경우와 IR로서는 *trans*型 二重結合의 存在를 認定하고 있다. Fig. 2에서  $968\text{ cm}^{-1}$ 에 孤立 *trans* 二重結合에 依한 吸收가 나타나 있는데 이는 올레酸에 말레酸無水物이 附加하는 過程에서 水素移動을 同拌하면서 *cis*→*trans*로 異性化가 일어나면서 말레酸無水物이 附加한 後에도 二重結合이 殘存한 것이라고 생각되며 이때 *trans*異性化率의 測定과 말레酸無水物の 附加機構에 對하여는 今後 檢討하고 싶다.

작지은 디엔酸에 말레酸無水物이 附加하는 경우의 Fig. 3에서는  $650\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 에 直鎖메틸렌基의 振動吸收와 cyclohexene環 構造에 依한 것이라고 생각되는 강한 吸收가 나타나며 말레酸化

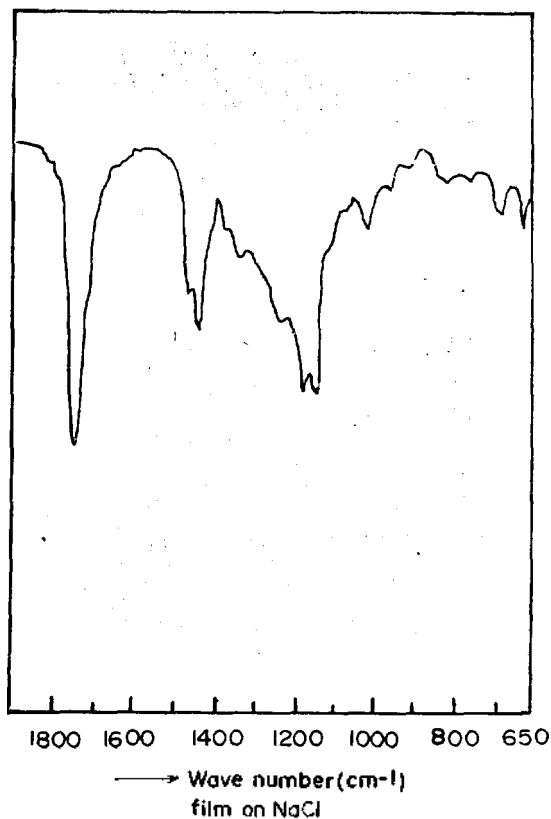


Fig. 3. IR spectra of maleinized conjugated dienoic acid derivatives (Fr. 2) separated by TLC.

리놀酸附加物 (Fig. 4)에서는  $720\text{ cm}^{-1}$ 에 直鎖메틸렌基의 振動에 依한 것으로 생각되는 吸收가 있기는 하나 그 吸收가 弱하며 cyclohexene環의 存在도 明確치 않다.

또한 Fig. 3은 Fig. 2 및 Fig. 4보다는  $1470\text{ cm}^{-1}$ 의 直鎖메틸렌基의 振動吸收가 若干 强하게 나타나지만  $968\text{ cm}^{-1}$ 의 孤立 *trans* 二重結合 및 작지은 *trans-trans* 二重結合에 依한 吸收가 微弱하게 나타났다. 이는 작지은 디엔酸에 말레酸無水物이 附加하는 경우 cyclohexene型 附加物이 succinic acid型 附加物보다는 二重結合數가 減少하여 直鎖메틸렌結合의 性質이 若干 强하게 나타나는 結果라고 보아야 할 것이다.

IR spectra에서 Fig 3에서는 cyclohexene型 酸無水物基의 C—O—C伸縮振動에 依한 것으로 보이는  $940, 1075, 1195\text{ cm}^{-1}$ 의 吸收가 나타

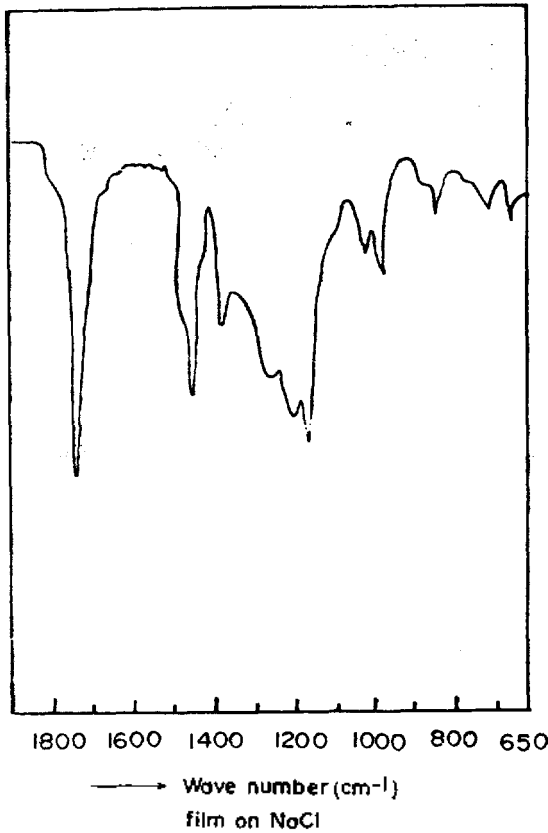


Fig. 4. IR spectra of maleinized linoleic acid derivatives (Fr. 2) separated by TLC.

나 있는데 Fig. 4에서는 이들이 920, 1055, 1170  $\text{cm}^{-1}$ 의 低波數 쪽에 밀리어 나타나며 cyclohexene型 酸無水物基의 吸收는 뚜렷하게 나타나지 않고 있다.

즉 IR spectra에 나타난 結果를 綜合하여 볼 때 짝지은 디엔酸에 말레酸無水物이 附加한 것은 cyclohexene型으로 附加한 것이고 올레酸과 리놀酸에 말레酸無水物이 附加한 것은 其他의 例들처럼 succinic acid型 附加物로 推定된다.

3.3. 紫外線吸收分光法에 依한 確認

말레酸無水物 附加脂肪酸를 TLC에서 分別한 各Fr. 2의 UV는 Fig. 5와 같다.

溶劑는 이소옥탄이며 짝지은 디엔酸에 말레酸無水物이 附加한 것에서는 290  $\text{m}\mu$ 附近에서 吸收 極大가 일어나며 리놀酸 및 올레酸附加物에서는 아무런 特性吸收가 없으나 Fig. 6에서 리

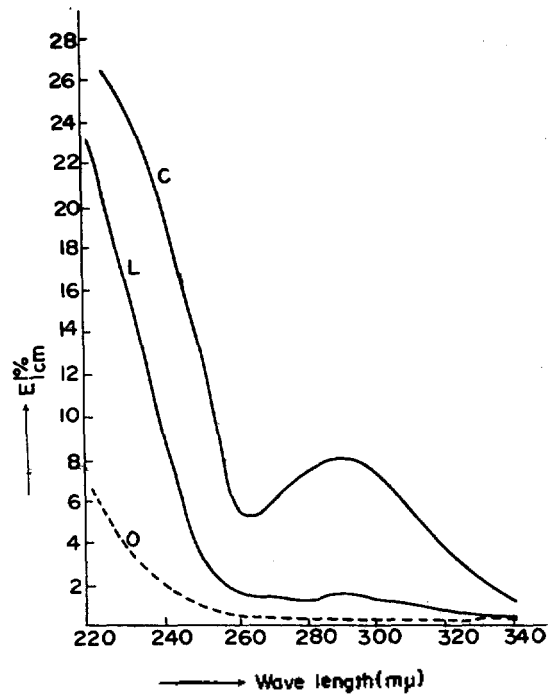


Fig. 5. UV Spectra of methyl esters of maleinized fatty acid (Fr. 2) Separated by TLC.

O: Methyl ester of maleinized oleic acid, C: Methyl ester of maleinized conjugated fatty acid L: Methyl ester of maleinized linoleic acid.

놀酸附加物에서는 227, 233  $\text{m}\mu$ 에 極大吸收가 나타나고 있다. 233  $\text{m}\mu$ 의 吸收는 짝지은 디엔에 依한 것으로 생각된다. 그러나 올레酸 및 짝지은 디엔酸附加物에는 特別한 極大吸收가 없다.

UV 極大吸收로 보아 리놀酸은 말레酸無水物이 附加할 때 말레酸無水物이 直接 리놀酸에 附加하여 succinic acid型 附加物을 生成하면서 脂肪酸基의 水素移動이 일어나 脂肪酸基에 짝지은 디엔酸을 生成하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 5에서 cyclohexene型 附加物의 特異吸收 極大와 Fig. 6의 짝지은 디엔에 依한 極大吸收를 利用하여 定量 實驗을 試圖하여 大豆油脂肪酸에 말레酸을 附加하여 그 生成物의 特性을 研究할 때 利用이 可能할 것으로 豫測된다.

4. 考 察

말레酸無水物의 脂肪酸附加物은 여러 가지 生

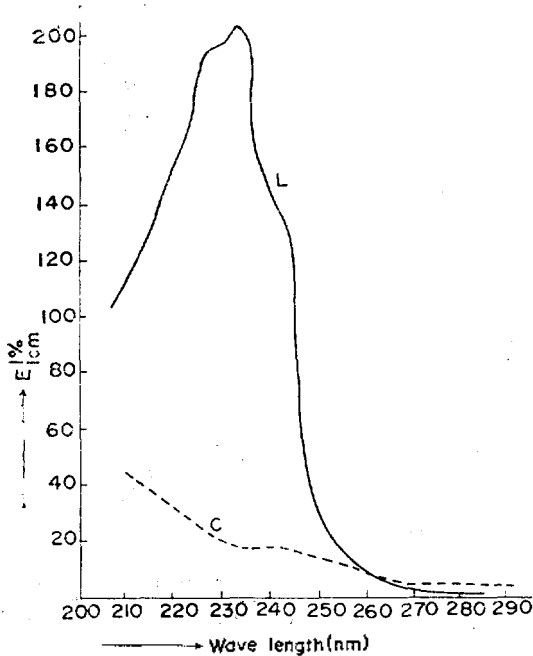


Fig. 6. U.V. Spectra of methyl esters of maleinized fatty acid (Fr. 2) Separated by TLC.  
C; Methyl ester of maleinized conjugated fatty acid,  
L; Methyl ester of maleinized linoleic acid

成物を TLC에 의하여 分別하게 되어 우선 이들中 Fr. 2에 關하여 檢討하였다.

反應生成物로부터 TLC에 의한 分別로서는 展開劑로 石油에테르 : 디에틸에테르 = 7 : 3 ~ 5 : 5의 混合溶劑가 分別效果가 좋았다. 이때 主生成物인 모노말레화脂肪酸메틸에스테르의 스폿트는  $R_f$ 值가 0.7~0.85附近에서 나타나며 이 스폿트 보다 낮은  $R_f$ 值에서 나타나는 스폿트는 말레酸化反應時 副生하는 化合物 또는 폴리말레酸化物 등으로 생각되는 것이다. 이들을 各 스폿트別로 抽出하였을 때 모노말레酸化脂肪酸메틸에스테르가 35~45%가 생기기 反應性이 큰 脂肪酸의 말레酸化附加物은 重合 또는 副生되는 것이 若干 많은 傾向을 알 수 있었다.

이들 스폿트는 IR 特性吸收로서 올레酸附加物에서는 孤立 *trans* ( $968\text{ cm}^{-1}$ )의 特性吸收를 나

타내는 것으로 보아 二重結合에 隣接한  $\alpha$ -메틸렌基에 말레酸이 그라프트附加하여 Succinic acid型 誘導體를 形成한다. 또 附加反應中 二重結合의 移動이 일어남도 생각된다.

작지은 디엔酸의 附加物은 孤立 *trans* ( $968\text{ cm}^{-1}$ ), 작지은 *cis-trans* ( $940, 980\text{ cm}^{-1}$ ), 작지은 *trans-trans* ( $990\text{ cm}^{-1}$ )의 特性吸收가 일어나지 않는 것으로 보아 작지은 디엔酸에 말레酸無水物의 附加는 Diels-Alder型 附加反應이며 cyclohexene 化合物임을 立證하였다.

리놀酸에 말레酸無水物이 附加하는 경우는 IR spectra 結果 cyclohexene의 伸縮振動 ( $940, 1075, 1195\text{ cm}^{-1}$ ) 吸收가 없고 그들 吸收가  $920, 1055, 1170\text{ cm}^{-1}$ 의 低波數 側으로 쏠리는 것으로 보아 cyclohexene型이 아니고 succinic acid型 附加物이 아닌가 推定된다.

UV 特性吸收 結果로는 올레酸附加物에서 特性吸收極大가 全然 없으나 작지은 디엔酸附加物에서는  $290\text{ m}\mu$ 附近에서 吸收極大가 일어나며 리놀酸附加物에서는  $233\text{ m}\mu$ 에서 吸收極大를 나타냈다.

이르보아 이들 反應生成物로부터 定量이 可能할 것으로 생각되며 앞으로 實驗할 問題가 되었다.

#### 引用文獻

1. H. P. Kaufman et al., *Fette-Seifen Anstrichemittel*, **43**, 93 (1936).
2. H. P. Kaufman et al., *Ber.*, **96**, 903 (1936).
3. B. A. Ellis et al., *Analyst*, **61**, 812 (1936).
4. R. S. Morrel et al., *J. Chem. Soc.*, 225 (1932).
5. M. J. Danzig et al., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 136 (1957).
6. E. A. Bevan, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **22**, 34 (1936).
7. W. G. Bickford et al., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **25**, 254 (1948).
8. 滋野 等, *工化*, **60**, 577 (1957).
9. 長倉 等, *油化學*, **17**, 438 (1972).