脂 肪 酸 お よ び そ の 誘 導 体

若 林 他 家 男・石 上 雅 久

播磨化成工業株式会社 (加古川市野口町水足)

Fatty Acids and Their Derivatives

Takeo WAKABAYASHI and Masahisa ISHIGAMI

Harima Kasei Kogyo Co. Ltd., (Mizuhashi, Noguchicho, Kakogawa)

わが国の脂肪酸生産量の推移と脂肪酸製造のための主要油脂の消費量およびトール油の輸入実績を表-1~3に示す。

近年わが国の脂肪酸生産量は1970年まで年約20%の生産増をたどっており、とくにトール油は伸長が著しい。世界の油脂生産量は毎年2~3%の増加率で伸長しているが、世界の人口増加(2~3%)と油脂を原料とする製品の需要増を考えると、世界の油脂需給事情は逐年悪

化の傾向をたどるであろう。

また天然の脂肪酸をその炭素数から見た場合 C_{16} , C_{18} の酸は大豆、牛脂、トール油などきわめて豊富な供給源があり、 C_{20} ~ C_{24} の酸も魚油、ナタネ油などから充分な供給がある。これらの油脂は世界の広い地域で生産可能であるが、 C_{12} , C_{14} 脂肪酸は主としてヤシ油に、 C_8 , C_{10} 脂肪酸はヤシ油やパーム核油などに依存し、これらの油脂は限られた一定地域でしか生産されない。しかし短鎖

脂肪酸の需要は合成潤滑油、プラスチック、化粧品、界面活性剤、食用油などに年々増加しており¹⁾、とくに合成潤滑油に使用される C_8 ~ C_9 の脂肪酸は、天然油脂に供給を求めることがしだいに困難になってきた。

1 合成脂肪酸

近年石油化学プラントの大型化と製品のコストダウン、技術の向上に伴いそれぞれ国情にちがいはあるが、合成脂肪酸への関心が高まってきた。ソ連では天然油脂の不足を補うためすでに1953年に合成脂肪酸の生産が開始され、1969年には27万t、1972年~1973年には40万t生産される計画である²⁾。米国ではChevron社がすでに長鎖の α -オレフィンから脂肪酸を製造中であり、数社がサンプル配布や状態検討中の段階であるが³⁾、自国で産出されない、また価額変動の大きいヤシ油を目標に企業化される見通しである⁴⁾。

1.1 脂肪酸の合成と消費構造

ソ連の合成脂肪酸製造法は過マンガン酸カリウム、二酸化マンガンの

表-1 脂肪酸生産量の推移 (単位: t)

年次	脂 肪 酸			精 製 脂 肪 酸				
	直 分	硬 分	合 計	ステアリン	オレイン	ラウリン	その他	合 計
1971	73,807	65,405	139,212	16,217	6,893	3,333	8,655	30,098
1970	66,201	66,788	132,989	10,624	7,727	2,963	6,570	27,884
1969	58,884	59,168	118,052	8,436	6,839	2,708	4,613	22,596
1968	54,842	47,036	101,878	6,243	5,247	2,235	5,261	18,976
1967	53,515	37,387	90,902	10,527	5,403	1,972	6,109	24,011
1966	44,514	29,231	73,745	12,192	4,970	1,662	5,452	24,279

(化学工業統計月報)

表-2 脂肪酸原料油脂別消費量 (単位: t)

年次	牛 脂	魚 油	ヤシ油	パーム核油	ヒマシ油	その他	合 計	硬化油	脂肪酸
1971	35,100	179	13,830	—	—	19,712	68,821	52,395	—
1970	26,136	113	11,840	190	—	25,221	63,500	53,312	1,697
1969	24,455	93	10,197	7	—	26,607	61,359	51,756	3,660
1968	22,080	287	8,607	68	—	25,250	56,292	46,652	6,896
1967	21,391	419	6,362	169	—	23,800	52,398	40,323	6,193
1966	20,259	287	5,749	323	1,163	21,240	49,493	34,658	6,234

(化学工業統計月報)

表-3 トール油の輸入量 (単位: t)

年次	1971	1970	1969	1968	1967	1966	1965
粗 製	21,120	23,307	14,333	10,557	8,670	4,982	3,645
精 製	633	2,172	1,743	2,801	409	14	1

(輸入通関実績より)

ような不均一系触媒を用いてリサイクルパラフィン（未反応回収パラフィン）とフレッシュパラフィンの 2:1 の混合物を空気酸化するが、表-4⁹⁾ に示す合成脂肪酸の各留分のガスクロマトグラフの例から明かなように各留分とも特定の酸が多量に含まれることなく、主成分酸の含有量は 50~70% 程度である。

得られる脂肪酸は副成する不純物によってニオイ、酸化安定性などが大きく影響されるから、品質改良とともに反応工程の合理化による収率向上のための研究がなされており、触媒も酸化反応効率が低く、スラッジの沈降しやすい二酸化マンガンのような不均一系触媒からマンガンセッケン、ナトリウムセッケンを使用する方法が開発された。この方法は、酸化工程の誘導期間がなくなり酸化時間が 10% 短縮され、比較的低い一定温度で連続酸化ができ収率、脂肪酸品質も従来法よりすぐれているといわれる⁹⁾。

ソ連の 1969 年の合成脂肪酸の消費構造は、セッケン 60%、脂肪アルコール 10%、潤滑油助剤 7%、合成樹脂 11% で、今後ともセッケンが支配的であるが、脂肪アルコールが激増すると予想されている。ナトリウムセッケンは C_{15} 以下 C_{20} 以上の酸も使用されることがある。ナトリウムセッケンはまた製鋼における圧延にも用途があり、高炭素鋼には高分子脂肪酸塩が、中低炭素鋼

には $C_{18} \sim C_{25}$ 脂肪酸塩が使用される。 $C_{11} \sim C_{13}$ のカリウムセッケンはラテックスの乳化剤に、 $C_{12} \sim C_{16}$ は合成ゴムに、 $C_{17} \sim C_{20}$ はステレオラバー製造に用いられる。

脂肪酸の第二の用途である脂肪アルコールには $C_5 \sim C_9$ 、 $C_{10} \sim C_{15}$ 、 $C_{17} \sim C_{20}$ の脂肪酸が 27,000 t 使用された。非イオン界面活性剤の生産は上昇し、非分解性ノニルフェノールポリグリコールエーテルに代わって、アルキルポリグリコールエーテルの生産が増えるものと思われる。

塗料工業ではアルキド樹脂の改良に使用される。合成ゴム製造では分散剤、活性剤、可塑剤として、現在使用されているステアリン酸に代わって $C_{17} \sim C_{20}$ の酸が使用される。高性能潤滑剤には各留分がカリウム、ナトリウム塩ベースの添加剤として使用され、70% 純度の $C_{17} \sim C_{20}$ の合成脂肪酸のリチウム塩は航空機、船舶および機械類用低温潤滑剤に用いられる。また 95% 以上の純度の $C_{15} \sim C_{25}$ の酸のカルシウム塩の添加によって、天然油脂から得られた最高品質のものとまったく区別のつかない潤滑剤が得られる。

C_{24} 以上の合成脂肪酸は鑄造用結合剤に大量に使用され、現在の需要のシェアは 7% であるが、15% 程度まで上昇するものと予想される。

合成脂肪酸の他の用途として、合成樹脂可塑剤、腐食防止剤、繊維助剤、陽イオン界面活性剤および人造皮革製造のための油脂などがある。陽イオン界面活性剤の開発には、1969 年に第四アンモニウム塩の試験および準工業化設備が建設され、製品は 50 の工場および研究所に送られ、貴金属の抽出、腐食防止剤、金属表面塗装または繊維助剤の製造などに試験された。また道路舗装のアスファルト添加剤および消毒剤として使用されている。

1.2 合成脂肪酸の経済的評価

日本でも数年来、ソ連の技術による合成脂肪酸の企業化について数社共同で研究されている。ソ連技術を用いて日本で $C_{10} \sim C_{20}$ の合成脂肪酸を年間 30,000 t 能力で運転した場合の製造原価の試算によると⁷⁾ (副品として $C_1 \sim C_4$ 脂肪酸の価格を 10 円/kg, $C_5 \sim C_6$ を 40 円/kg, $C_7 \sim C_9$ を 50 円/kg, アルコールを 50 円/kg, カマ残の C_{21} 以上の脂肪酸を 10 円/kg と評価) $C_{10} \sim C_{20}$ の合成脂肪酸のコストは原料 n -パラフィンの価額を 30 円とした場合に 81 円/kg, 20 円とした場合 62 円/kg となるが、望ましいコストは 50~60 円/kg といわれる。企業化のためには n -パラフィンの今後の価額見通しと、副生脂肪酸のより有利な用途の開発とと

表-4 合成脂肪酸各留分の組成

	$C_5 \sim C_6$	$C_7 \sim C_9$	$C_{10} \sim C_{16}$	$C_{17} \sim C_{20}$	C_{21}
代表的含有率 (wt%)	3.1	10.5	36.7	30.5	19.2
A.V. (mgKOH)	—	—	245.0	193.0	155.0
平均分子量	—	—	266.0	290.0	315.0
GLC 分析カルボン酸含量 (wt%)	—	—	—	—	—
C_4	3.3	1.0	—	—	—
C_5	13.9	6.1	Tr.	—	—
C_6	25.5	16.4	0.6	Tr.	—
C_7	24.2	26.7	1.4	0.3	—
C_8	16.9	26.5	3.4	1.4	—
C_9	12.4	15.5	6.8	4.0	—
C_{10}	3.8	5.9	9.0	7.9	—
C_{11}	—	1.9	10.5	10.4	—
C_{12}	—	—	10.3	10.1	—
C_{13}	—	—	10.2	11.2	—
C_{14}	—	—	9.8	12.2	—
C_{15}	—	—	8.7	11.4	—
C_{16}	—	—	7.0	10.9	—
C_{17}	—	—	6.0	9.6	—
C_{18}	—	—	4.9	7.0	—
C_{19}	—	—	3.9	2.3	—
C_{20}	—	—	3.5	1.3	—
C_{21}	—	—	2.1	—	—
C_{22}	—	—	1.9	—	—
C_{23}	—	—	—	—	—
C_{24}	—	—	—	—	—

もに、現有設備のスクラップ化、現在天然脂肪酸が用いられている用途への合成脂肪酸の円滑な転換などの問題が解決されねばならない。

2 微生物による油脂の生産⁸⁾

微生物による油脂の生産研究はタンパク質の生産研究と同時期に始まっており、目あたらしいことではない。第二次大戦中ドイツで、小規模ではあるが実用化されたが戦後中止された。企業化が困難な理由は現時点では天然油脂より安価に生産できないこと、脂肪酸組成も天然に多い $C_{14} \sim C_{20}$ であることによる。微生物油脂の脂肪酸組成は微生物の種類、培養条件、油脂蓄積の程度、炭素源の種類によって異なる。表-5 に示すように飽和酸ではパルミチン酸、不飽和酸ではオレイン酸が多いが、やや特異なものに、リノール酸が 50% 含まれる *Candida utilis*、リノレン酸が 34% 含まれる *Chlorella* がある。

表-5 微生物と脂肪酸組成

微 生 物	ケ 化 価	酸 価	ヨ 素 化	脂肪酸組成 (全脂肪酸中 %)						
				C_{14}	$C_{15:0}$	$C_{16:1}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$
<i>Asp. nidulans</i>	290.8	—	73.4	0.7	20.9	1.2	15.0	40.3	17.0	0.2
<i>A. sydowi</i>	169.5	43.4	114.4	—	10.9	—	13.6	36.6	20.2	—
<i>Pen. spinulosum</i>	—	—	—	—	18.0	3.8	11.9	43.3	21.1	0.3
<i>P. soppi</i>	—	—	—	0.3	22.0	3.3	7.6	45.2	20.0	0.3
<i>P. javanicum</i>	191.0	10.6	84.0	—	21.4	—	8.6	31.7	29.1	—
<i>Trichosporon</i> sp.	—	—	—	—	6.0	—	3.0	37.3	44.6	—
<i>Lipomyces lipofera</i>	—	—	—	—	25.6	1.3	5.9	54.6	5.7	0.7
<i>L. japonicus</i>	189.8	97.0	64.1	—	20.6	—	19.0	47.5	12.8	—
<i>Oidium lactis</i>	—	—	—	—	25.7	—	17.1	41.2	11.8	0.12
<i>Rh. gracilis</i>	—	—	—	1.1	29.8	1.8	8.8	40.1	11.2	4.8
<i>Torula utilis</i>	—	—	—	—	7.9	7.6	3.8	21.5	49.7	4.4

菌体内の油脂の蓄積量は、その菌種によって異なるが、油脂含量が乾燥菌体の 40~50% は普通であり、条件次第では 80% 以上に達する。

岩本らの *Chlorella* 実験⁹⁾によれば、光の強さ 10~50 k ルックス、液深 3 cm、最終藻体濃度 3~5 g/l で 5 日間培養した場合、24 hr あたり 8~12 g/m² の油脂が得られた。理想的な培養状態が 1 年間続いたとすると 1 年間の油脂収量は、1 ユーカー当たり約 4 t になる。参考として大豆油、落花生油の収量は 1 ユーカー当たり年間大豆油で約 100 kg、落花生油で約 150 kg といわれるので微生物による油脂生産の経済性は明らかである。

微生物による油脂生産の今後の課題は菌体からの油脂抽出の技術的問題も含め、いかに安価に生産しうるか、特定の脂肪酸を任意に生産しうるか否かにある。

3 オレイン酸

近年オレイン酸の需要はステアリン酸に比べ着実に伸長している。オレイン酸の製造法としての圧搾法は分別

されたオレイン酸の品質に問題があるほか労務費負担が大きく、たとえば Emersol 法に比べて 4 倍を要しコスト高になるのでほとんど廃止されている。尿素付加法はオレイン酸とリノール酸の分別効果がすぐれているので、高純度リノール酸の製造法として小規模に実施されている。オレイン酸製造の主流は溶剤分別法で、メタノールを用いて低温で晶析する Emersol 法、低温晶析でアセトンを用いる Girdler 法、比較的高温でアセトニトリルを用いる Armour 法、ニトロパラフィンを用いる Norco 法があり、これらの方法はそれぞれ特徴がある。

圧搾法の変形である界面活性剤を用いる方法が日本でも工業化されており、カナダのトロントでも Canada Packers が企業化しているが、この方法は Henkel 社で開発された方法で溶剤を使用しないこと、設備費が比較的安いのが特徴といわれる。この方法は固体液体混合

脂肪酸を冷却してスラリー状とし、界面活性剤の水溶液と混合し、これを循環液で数倍に希釈し、遠心分離してオレイン酸層は洗浄乾燥する。飽和酸は融点以上に加熱し飽和酸を水と分ける。

分別法のほかに多不飽和酸を原料とする選択水添によるオレイン酸の製造がある。この選択水添には Ni 触媒も使用できるが、Cu-Cr-O 系の触

媒が選択性が良好でこれが主流となっている。

S. Koritala ら¹⁰⁾は Cu-Cr-O 系触媒によるリノレン酸メチルの選択水添について詳細な検討を加え、リノレン酸は共役トリエン、共役ジエンを経由してモノエン酸にまで段階的に水添されることを明らかにし、共役トリエン、共役ジエンは反応中触媒表面で広範囲の位置の移動が起こり、得られるモノエン酸の二重結合は炭素鎖上広範囲に分布していることを認めた。オレイン酸はこの条件では水添されず、反応中少量生成するステアリン酸は Δ^2 -オクタデセン酸の水添によるものであろうとしている。また重水素を使用した結果より二重結合の異性化および水素の交換反応が水素付加より速い速度で進行することを認めている。

E. Kirschner ら¹¹⁾も Cu-Cr-O 系および Cu-Cr-Mn-O 系触媒を用いる油脂の水添においては水素添加に先立ち二重結合の共役化が起こっていることを認めている。

H.J. Schmidt ら¹²⁾は Ni_3S_2 および Co_3S_2 が油脂の

選択水添に良いことを明らかにしている。触媒の最適製造法として、Ni 塩の水溶液に酸化アルミニウムを懸濁させておき、アンモニアで弱アルカリ性として H_2S を吹き込み NiS を担体上に沈着させた後、ろ過水洗し、 $200\sim 350^\circ\text{C}$ で油脂中で還元する方法をあげている。このような硫化物触媒は油脂中のイオウによって被毒されることがない。

不均一系金属錯体以外に近年金属錯体化学の進歩とあいまって、金属錯体を使用した脂肪酸の選択水添に関する報告が多数見られる。

E.N. Frankel ら¹³⁾は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いてリノレン酸メチルの水添を行ない、400 psi 水素圧下、 180°C 5 hr の反応でステアリン酸メチル 13.4%、モノエン酸 65%、ジエン酸 12.3%、共役ジエン 8.8% を得ている。このほかに鉄錯体 18% が得られた。反応は共役ジエン、モノエン、ステアリン酸メチルの段階を通して進み生成物は主としてモノエン酸であるとしている。単離された鉄錯体は $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{FeO}_4$ の組成を示し、鉄トリカルボニルメチルオクタデカノエートであることがわかった。この錯体は IR, NMR により鉄原子は 4 コの炭素と結合に関与しており、ジエンは *trans-trans* 共役結合をしていることが明らかにされた。

そしてこの錯体は鉄カルボニルよりも強い活性を示す。

御園生ら¹⁴⁾も $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いて $\pi\cdot\text{C}_{18}$ 共役ジエン鉄カルボニルを単離し、これによって不飽和脂肪酸の選択水添を行なっている。

最近の研究としてはシリカゲルを担体とした銅アンモニア錯体による大豆油の選択水添¹⁵⁾、R.L. Augustin ら¹⁶⁾による $(\phi_3\text{P})_3\text{RhCl}$ による水添、J.C. Bailer ら¹⁷⁾による $(\phi_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ および $(\phi_3\text{P})_2\cdot\text{MoCl}_2(\text{CO})_3$ による大豆油の選択水添、E.N. Frankel ら¹⁸⁾による $\text{Cr}(\text{CO})_3$ メチルベンゾエートによる大豆油またはサフラワー油の水添に関する報告がある。接触水添の場合、反応中に二重結合の幾何異性化が起こり、*trans* 体の生成はさけられないのが一般であるが、クロムカルボニル錯体による多不飽和油の水添により *cis*-モノエン酸を主成分とする油が得られたことは注目すべきである。

このように金属錯体を使用する脂肪酸の水添に関する研究が行なわれているが工業的見地からみると、錯体触媒は均一に溶解するので全金属が作用し Catalyst yield

が良く活性度も高い反面、不純物や副生物により活性を失う可能性も大きいこと、また触媒の分離が不均一系触媒に比べ困難であり、回収中に活性を減少することが多いこと、錯体として触媒作用を示すのは第 8 族金属が多く、触媒の製造法のむずかしさもあって不均一系金属触媒に比べ高価であるなど、現状ではまだ未解決の問題が多い。

橋本ら¹⁹⁾はリノール酸メチルにヨウ素、またはヨウ素化合物を加え加熱するとき、異性化が起こり、主として *trans* 形の多量のモノエン酸が生ずることを認めている。このときモノエン酸のほかに二量体および低分子量の揮発性成分が得られ、これの NMR, IR 分析の結果は芳香環の存在を示すとしている。

ヨウ素によるモノエン酸の製造はトール油脂脂肪酸（オレイン酸 50%、リノール酸 45%）について行なわれ、モノエン酸含有量 70~85% の製品が得られるとされており一部工業化されているようである²⁰⁾。

4 高級アルコール

日本における油脂を原料とする高級アルコールの生産量の推移とアルコール製造原料用主要油脂の消費量を、表-6 と表-7 に示す。

表-6 高級アルコール生産量 (単位: t)

	1971	1970	1969	1968	1967	1966
還元アルコール	14,602	18,194	16,165	18,872	20,295	19,209
蒸留アルコール	5,924	6,983	7,402	7,006	6,567	6,587
計	20,526	25,177	23,567	25,878	26,862	25,796

(化学工業統計月報)

表-7 高級アルコール製造用主要原料油脂消費量 (単位: t)

	牛脂	マッコウ鯨油	ヤシ油	パーム核油	ヒマシ油	その他	計	脂肪酸
1971	312	16,511	14,900	88	28	1,007	32,846	212
1970	146	20,261	18,248	62	25	281	39,023	515
1969	3	20,802	14,854	—	6	4	35,669	466
1968	26	18,654	15,503	180	72	161	34,597	501

(化学工業統計月報)

高級アルコール製造用主要原料油脂はマッコウ鯨油とヤシ油が主体である。アルコール系洗剤はアルキルベンゼンスルホン酸系洗剤に比べ洗剤としての特性、ことに公害にからむ生分解の優秀性が見直されてきた。ヤシアルコールの原料ヤシ油の産地は地域的制約があり、世界の 80% はアジア地区から産出され、気候の変動による生産の増減は価額の変動につながるため、供給の安定した合成アルコールが著しく伸びてきている。世界の合成アルコール生産能力は 3.6 億 lb で米国 73.5%、欧州 15.5%、日本 11.0% の比率になっており、1971 年には 5.5 億 lb、1975 年には 8 億 lb に達するだろうといわれ

ている²¹⁾。

合成アルコールは石油系オレフィン为原料として天然アルコールと同種の直鎖アルコールができるチーグラー法でまず生産されたが、ワックス分解ならびにエチレンの低重合による n - α -オレフィンが工業生産されるようになってからこれに酸化炭素と水素を反応させるオキシアルコールが生産されている。元来オキシアルコールは可塑剤アルコールとして発展してきたものであるが、今後は洗剤用として重要な地位を占めることになる。

このような合成アルコールのめざましい進出がみられる。一方不飽和アルコールの原料であるマッコウ鯨油は1971年の国際捕鯨会議で北太平洋における捕鯨クが20%減の10,841頭に決定し、マッコウ鯨油として12,000tで、これは国内需要約22,000tの50%程度である。また米国では鯨製品の輸入は禁止されており、マッコウ鯨の捕鯨規制や米国の鯨製品輸入禁止法案は動物愛護の精神から打ちだされたものだけに、今後とも緩和される望みは少ない。このような状況からマッコウ鯨油の国内価額は昨年トンあたり12万5,000円となり、マッコウアルコールは約250円/kgと高騰している。

マッコウアルコールは潤滑油助剤、繊維油剤として、とくに繊維油剤としての特性評価は依然として根強いものがあり、これは世界的状況である。このような状況下において脂肪酸の水添によるアルコールの製造はもっぱら不飽和アルコールに興味が向けられている。西独Henkel社は高圧還元設備を増強(8,000tから16,000tに)したといわれ、欧州のみならず米国にも輸出している。日本でも高圧還元による不飽和アルコールの生産が始められた。

マッコウアルコールに代わる不飽和アルコールの資源に何を求めるかは原料油脂の価額、品質の安定、得られるアルコールの特性から最も有利な原料油脂が選択配合されることになるが、マッコウアルコールの成分の一つであるセチルアルコールは牛脂、パーム油が、オレイルアルコールは水添魚油、ナガス鯨油、オレイックサフラワー油などが考えられているようである。トール油を異性化して得られるオレイン酸も対象となる可能性がある。

高圧水素添加による不飽和アルコールの製造にはCu-Cr-O系触媒を使用し、高温(250~300°C)、高圧(150~300 atm)の下で行なわれるのが普通であるが、このほかにもZn-Cr-O系、Zn-Al-O系、Fe-Al-O系の触媒がアルコールの収率が良いとされている。酸化物系触媒のほかに脂肪酸のFe、Sn、Pb、Cu、Cdなどのセッケンを高圧水素下に加熱すると相当するアルコールに還元されることも知られている。

A.J. Pantuluら²²⁾は脂肪酸にCuCO₃ 3.75%、CdO 1.25%をセッケンとして使用し、反応温度240~260°C、

圧力250 atmでオレイン酸からケン化価4.5、ヨウ素価80のアルコールを得ている。

この水添機構についてJ.D. Richiterら²³⁾は赤カッ色の反応混合物をそのままアルコールで沈殿させ沈殿物につき種々検討を加えた結果、混合物が不均一系であること、銅は金属状になっており、その平均粒子径は4.8 Åであること、カドミウムはオレイン酸カドミウムとして存在し、反応中銅コロイドの安定化に役だっていることなどを明らかにした。オレイン酸銅に代わる金属として銀が有効であり、動力学的検討の結果反応機構は銅セッケンと同一であるとしている。またオレイン酸ニッケルを用いた場合カドミウムセッケンの濃度を上げると二重結合の残存率が良くなることを認めている。

H. Bertschら²⁴⁾は金属-酸化物混合系Cu-Cd触媒について検討し成分の微妙な変化により触媒性能は大きく変化しCu/Cdの最適比は2.8/1で、その反応条件は300°C、250~300 atmが良いとしている。また還元過程におけるcis-trans移動は認められなかったとしている。

不飽和アルコールは高圧水添のほか不飽和脂肪酸エステルの金属ナトリウムの還元によっても得られるが、興味ある方法として、F. Goodridge²⁵⁾は脂肪酸セッケンの電解によるアルコールの製造を示唆している。脂肪酸ナトリウムを電解すると陽極において脱炭酸しアルキルラジカルを生じることはよく知られているが(Kolbe反応)過剰のNaOHを用いることにより次式により炭素数の一つ少ないアルコールを生成するものである。

S.J. Purdy²⁶⁾は脂肪酸に過酸化水素を作用させることによりC_{2n-2}の炭化水素ならびにC_{n-1}のアルコールを得ている。不均一系で反応を行なうと不飽和脂肪酸よりは不飽和アルコールが得られ、二重結合の異性化は起こっていないことを明らかにしている。

5 脂肪酸の誘導体

多不飽和脂肪酸の選択水添ならびに還元によるアルコールの製造についてはすでに述べたが、他の脂肪酸誘導体の最近の動向をとくに不飽和結合の反応性を中心に述べてみたい。

5.1 不飽和脂肪酸の異性化

異性化はその有用性の点より、多不飽和脂肪酸の共役化に限られるようである。異性化の触媒としては、アルカリ、ヨウ素、アントラキノン、Ni、Pdなどが古くより知られているが、A.N. Sagredos²⁷⁾、A. Strocchi²⁸⁾、T.L. Mounts²⁹⁾、G.S.R. Sustryら³⁰⁾は、リノール酸、リノレン酸の異性化による生成物の構造につき詳細に研

究しその反応機構について検討を加えている。

最近選択水添におけると同様金属錯体を用いた異性化に関する報告がかなりみられ、E.N. Frankel ら³¹⁾は、Cr カルボニルを用いリノール酸を異性化すると、反応初期には *cis-trans*-共役ジエンが、反応時間が長くなると *trans-trans* 共役ジエンが増大すること、生成した共役ジエンの二重結合の位置は $\Delta^{8,10}$, $\Delta^{9,11}$, $\Delta^{10,12}$ に集中していることを認めている。Cr(CO)₃ では高温を必要とするが Cr(CO)₃ アレン錯体はより活性が大きく低温での異性化が可能なることより反応機構として下式のようアリリック中間体の生成を考えている。

W.J. DeJarlais ら³²⁾はトリス (フェニルホスフィン) クロロジウムを用いリノール酸をメタノール中で共役化し、95% の共役ジエン酸を得ている。また重水素化メタノールを溶媒にすると生成物中に重水素が導入されたことより、二水素化錯体が中間体となっているとしている。反応はクロロホルム中では緩慢で、水素圧下ではじめて活性を示すことから水素化錯体が活性触媒として働くものと考えている。

また RhCl₃ および *cis*-Cl₂[(ϕ_3 P)₂Pt]・SnCl₂ を用いて、リノール酸メチルの異性化を行ない、メタノール中 80°C で、94% の共役ジエン酸を得ている。

5・2 不飽和脂肪酸の重合

大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸を加熱または触媒を加えて加熱重合して得られるダイマー酸はすでに工業的に製造され、塗料、接着剤、潤滑油などの原料として広く用いられている。

熱重合により得られるダイマー酸は主としてリノール酸が共役化した後、Diels-Alder 反応により重合すると考えられていたが、A.K.S. Gupta ら³³⁾によりラジカル重合物であることが明らかにされ、オレイン酸も 280°C ではラジカル的に重合し、モノエンダイマー酸、ジエンダイマー酸のほか飽和のダイマー酸も生成すると報告されている。

M.J.A.M. Otter ら³⁴⁾はモンモリロナイト触媒を用いオレイン酸を重合させると、収率 60% で重合物が得られ、残りの大部分は直鎖または分枝の脂肪酸でかなりの飽和酸を含んでおり、反応中水素移動反応により飽和酸とジエン酸を生じジエン酸がある種の間mediateを経て環状二量体を生成すると述べている。またエライジン酸はオレイン酸より重合速度が速いことから、オレイン酸では反応初期の立体異性化が水素移動反応より遅いとしている。

M.M. Ghodssi ら³⁵⁾はオレイン酸を常温付近で三フッ

化ホウ素を触媒として重合させると、シクロブタン構造をもった飽和のものと不飽和のものの二種類の二量体を生成し、三フッ化ホウ素が過剰に存在すると飽和のものは直鎖構造をなしていることを明らかにしている。

5・3 不飽和脂肪酸の解裂

オレイン酸のオゾン分解によるアゼライン酸、ペラルゴン酸の製造はすでに工業的に実施され、得られた二塩基酸は可塑剤、潤滑油、ポリアミドなどの原料として使用されているが、オレイン酸メチルのオゾニドの還元分解によってはペラルゴンアルデヒド、アゼラルアルデヒドメチルエステルが得られる。この反応では溶媒と還元剤の選択が大切で、亜鉛と酢酸の還元では 90% の収率でアゼラルアルデヒドエステルが得られる³⁶⁾。Pd-C による接触水添では収率は 70% となり約 20% のアゼライン酸ジメチルが生成する。これは触媒表面においてメトキシヒドロペルオキシドが分解するためと思われる。

このヒドロペルオキシドの分解を防止するため、ピリジンを追加、酢酸鉛で被毒した Pd-C の使用、溶媒の選択などが効果的である³⁷⁾。経済的には溶媒として水の使用も可能であり適当な触媒と水添条件を選ぶと収率は 89% に達する³⁸⁾。

生成したアルデヒドエステルは PVC 用低温可塑剤³⁹⁾ ナイロン-9 の原料⁴⁰⁾、塗料原料への使用⁴¹⁾が可能である。

5・4 不飽和脂肪酸のその他の誘導体

A.W. Schwab ら⁴²⁾は紫外線照射によるオレイン酸メチルへの H₂S の付加は零次反応で H₂S → HS・の生成が律速段階であることを明らかにした。

他の種々の脂肪酸メチルエステルに紫外線照射下に、H₂S を付加させるとき、チオールの生成速度はモノエン、非共役ジエンが最も速く、反応性に富むはずの共役ジエン、共役トリエンではかえって遅い。これは非共役ジエン系では全体の反応速度は開始反応で決まるが、共役系では中間のチオールラジカルが安定化されるため、連鎖反応が律速段階になるためと考えている。2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) の添加により付加速度は著しく促進される。

R.A. Grim ら⁴³⁾はオレイン酸メチルに二塩化イオウを付加させてスルフィドを合成し、これを氷酢中過酸化水素で酸化して相当するスルホキシド、スルホンを得ている。これらの生成物は β 位の炭素にイオウがあるため

塩素は非常に反応性に富み、種々の親核試薬と反応して興味ある誘導体を与える。

G.V. Rao ら⁴⁴⁾は、いろいろな方法で不飽和脂肪酸のモノヒドロキシル化を試みている。

1) 硫酸化-加水分解による方法

78~79% の硫酸を使用すると副反応なしに OH 価 30~60 のものが得られる。濃硫酸ではスルтонを含むイオウ化合物を生成する。

2) 自動酸化-還元による方法

室温、紫外線照射下に自動酸化したのち SnCl_2 で還元すると OH 価 76, I.V. 122 のものが得られる。

3) ハロゲン中間体を利用する方法

サフラワー油に BPO と N-ブロムスクシンイミドを紫外線照射下に反応し、Br 含有量 20.5% の生成物を得、 Ag_2O で処理して OH 価 100 の油を得ている。また紫外線照射下 HBr 付加後 Ag_2O 処理による方法、BrOH, ClOH を付加した後 Zn-Ag で脱ハロゲン化する方法などについて検討している。

P. Mesnard ら⁴⁵⁾は不飽和脂肪酸に酢酸中またはメタノール中で N-ブロムスクシンイミドを反応させると二重結合はブロムアセトキシ化またはブロムメトキシ化され、この反応は脂肪酸の不飽和度の測定に利用しようと述べている。

R. Lai ら⁴⁶⁾はオレイン酸メチルのオキシ化に影響する諸要因につき研究し、触媒として用いられるコバルト化合物のうち酢酸コバルトが最も興味深く、アルデヒドエステルの生成は触媒量が少ないほど (0.5%) 促進され触媒量が増すとアルコールエステルの生成が増すことを明らかにした。またオキシ法によるこれら二官能性誘導体が高分子工業、潤滑油、化粧品および洗剤工業で将来有望であることを指摘している。

E.N. Frankel ら⁴⁷⁾は不飽和脂肪酸エステルを H_2 と CO (3500~4500 psi) および触媒として $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いてヒドロホルミル化し、100~110°C でアルデヒドを、170~195°C でアルコールを得た。生成物は 50~90% の分枝異性体と 4~16% の直鎖異性体の混合物で分析の結果直鎖ヒドロキシ生成物は 19-ヒドロキシノナデカン酸であることを明らかにしている。

またオレイン酸メチルを (Ph_3P) の存在下に Rh 触媒を使用すると低温でヒドロホルミル化が進行し高収率で

9-ホルミルステアリン酸が得られる。

Ph_3P の添加により Rh, CO, Ph_3P が錯体を形成していると考えられるが、 Ph_3P を加えると二重結合の移動が禁止され、得られるホルミル化物は等量の 9(10)-異性体の混合物となっていることを認めた。

H.E. Kenney ら⁴⁸⁾は 12-(2-シアノエトキシ)-ステアリン酸を加水分解して得られる二塩基酸について各種アル

コールによるエステルの性状および酸、アルカリに対する安定性について述べている。

T.A. Foglia ら⁴⁹⁾はオレイン酸メチル、エライジン酸メチルに N,N-ジクロロウレタンを反応させ次式のようにエビミノステアレート合成している。

D. Rankoff⁵⁰⁾は不飽和脂肪酸に ClOH を付加し得られるハロゲンヒドロキシ脂肪酸を硫酸水銀と硫酸で処理し 90% の高収率でケト酸エステルを合成している。

また B. Freedmann ら⁵¹⁾は 12-ケトステアリン酸ナトリウムにアンモニアを加圧下に反応させ、生成物をそのままラネーニッケルで水添し 94% 純度の 12-アミノステアリン酸をほぼ定量的収率で得ている。

以上主として最近の不飽和脂肪酸の反応性を中心にその誘導体について述べた。

(昭和 47 年 4 月 18 日受理)

文 献

- 1) *European Chem. News.*, Aug. 6, 14 (1971)
- 2) *Chemische Industrie*, Juli, 438 (1971)
- 3) *Chemical Week*, July. 1, 35 (1967)

- 4) N.O.V. Sonntag, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 44 (1969)
- 5) 山手, 色部編著 “脂肪酸化学”, p. 353~355
- 6) *European Chemical News*, Apr. 4, 32 (1969)
- 7) 化学経済, Oct., 1000 (1968)
- 8) 岩本, 油脂, **24**, 125 (1971)
- 9) H. Iwamoto, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **19**, 240 (1955)
- 10) S. Kolitala *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 262, 266, 269, (1970); **48**, 222 (1971)
- 11) E. Kirschner *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 236, 467 (1970)
- 12) H.J. Schmidt *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 134 (1970)
- 13) E.N. Frankel *et al.*, *J. Org. Chem.*, **29**, 3292 (1964); **30**, 2739 (1965)
- 14) H. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 439, 900 (1964)
- 15) S. Koritala *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 106 (1970)
- 16) R.L. Augastin *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 478 (1970)
- 17) J.C. Bailar *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 475 (1970)
- 18) E.N. Frankel *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 497 (1970)
- 19) 橋本, 第 9 回油化学討論会(1968), 日本化学会第 24 年会 (1971)
- 20) P.D. Patrik *et al.* (West Virginia Pulp and Paper Company), *U.S.* 3,157,629 (1964)
- 21) *Detergent and Specialities*, 22, March (1970)
- 22) A.J. Pantulu *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 511 (1964)
- 23) J.D. Richter *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 155, 163 (1969)
- 24) H. Bertsch *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **69**, 387, 785, 851 (1969); **71**, 357 (1969)
- 25) F. Goodridge, *Chem. and Process Engineering*, March, 121 (1966)
- 26) S.J. Purdy, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2480
- 27) A.N. Sagredos, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **71**, 1061 (1969)
- 28) A. Strocchi, *Rev. Franc. Corps Gras*, **16**, 3 (1969)
- 29) T.L. Mounts, *Lipids*, **5**, 997 (1970)
- 30) G.S.R. Sustray, *Paint Manufacturer*, **40**, 32 (1970); **41**, 40 (1971)
- 31) E.N. Frankel, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 33 (1970)
- 32) W.J. DeJarlais *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **48**, 21, 157 (1971)
- 33) A.K.S. Gipta *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **69**, 907 (1967); **70**, 90, 153, 265, (1968); **71**, 873 (1969)
- 34) M.J.A.M. Otter *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **72**, 667, 875, 1056 (1970)
- 35) M.A. Ghodssi *et al.*, *Rev. Franc. Corps Gras*, **15**, 149 (1968)
- 36) E.H. Pryde *et al.*, *J. Org. Chem.*, **25**, 618 (1960); **27**, 3055 (1962)
- 37) E.H. Pryde *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 497 (1963); **42**, 549 (1965)
- 38) P.E. Throckmorton *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 59 (1968); E.H. Pryde *et al.*, *ibid.*, **45**, 888 (1968); R.A. Awl *et al.*, *ibid.*, **48**, 232 (1971)
- 39) E.H. Pryde *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 60, (1966)
- 40) W.L. Kohlase *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 183 (1970)
- 41) R.R. Sampath, *J. Paint Technol.*, **41**, 17 (1969); A. E. Rheineck *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 452, 455 (1969)
- 42) A.W. Schwab, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 461 (1968); **47**, 371 (1970)
- 43) R.A. Grim *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 563 (1967)
- 44) G.V. Rao *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 286, 289, 292 (1970)
- 45) P. Mesnard *et al.*, *Oleagineux. Rev. Gen. Corps Gras*, **24**, 631, (1969)
- 46) R. Lai *et al.*, *Rev. Franc. Corps Gras*, **15**, 15 (1968); **17**, 455 (1970)
- 47) E.N. Frankel *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 133 (1969); **48**, 248 (1971)
- 48) H.E. Kenney *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 1 (1969)
- 49) T.A. Foglia *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 384 (1970)
- 50) D. Rankoff, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 744 (1968)
- 51) D. Freedmann, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 311 (1970)