The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アルキルアミンとアルキレンオキシドとの無触媒反応に関する研究
Author(s)	大城, 芳樹
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28441
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【1】

氏　名・(本籍)	**大　城　芳　樹**（おおしろよしき）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	第　249　号
学位授与の日付	昭和37年1月30日
学位授与の要件	工学研究科　応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**アルキルアミンとアルキレンオキシドとの無触媒反応に関する研究**
論文審査委員	(主　査) 教授　小森　三郎 (副　査) 教授　船久保英一　教授　堤　繁　教授　桜井　洸 教授　八浜　義和　教授　松田　住雄

論文内容の要旨

工業的に大きな価値を有するポリオキシアルキレンアルキルアミンをアルキルアミンとアルキレンオキシドとの無触媒反応によって合成することを目的として，反応経過，反応機構，付加物の性能について研究し，その成果を記述した。

第1章ではアルキルアミンとエチレンオキシドとの無触媒反応におよぼす反応温度の影響を検討し，反応経過をつぎの3段階に分けられることが判明した。

反応　I—A　$RNH_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RNHC_2H_4OH$

反応　I—B　$RNHC_2H_4OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RN(C_2H_4OH)_2$

反応　II　$RN(C_2H_4OH)_2 + n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RN\begin{matrix}\diagup (C_2H_4O)pH \\ \diagdown (C_2H_4O)qH\end{matrix}$

$(n=p+q-2)$

無触媒反応では反応 I-A，I-B は反応温度の増大とともに反応速度が大きくなるが反応 II は 80°C 付近に最大点があることを見出し，無触媒下でも反応温度の調節によってポリオキシエチレンアルキルアミンを合成しうることを明らかにした。

第2章では N-ラウリルポリエチレンポリアミンを用いて第1章で認めた現象を再確認した。第3章では3級アミンを触媒とするアルキルアルコールとエチレンオキシドとの反応を行い，-OH 基への付加反応に3級アミノ基が触媒として働くことを明らかにし，その最適温度が 80°C であることを知り，したがって反応 II は生成した3級アミノ基が触媒となって反応する自触媒反応であることが確認された。また3級アミンを触媒とする付加反応では低温においては KOH を触媒とする反応よりもすぐれていることが判明した。

第4章では-OH基，-NH_2基，-NH-基共存下でのエチレンオキシド付加反応を行った。その結果-NH_2基，-NH-基への付加反応には-OH基が触媒となることを見出した。そしてその能力は溫度とともに増大することが判った。したがって無触媒下でもいったん反応が開始すれば生成したオキシエチル基の-OH基が残りの反応 I-A，I-B の触媒となり，またその量が反応進行につれて漸次増加するので反応速度が加速度的に大きくなることが明らかになった。低溫反応では I-A，I-B，Ⅱが共存しているが比較的 I-A，I-B がⅡより優先的なので無機アルカリを触媒とする反応に比べて未反応アミンの残存量は少く，かつ分子量分布の小さい高性能の付加物が得られることが判明した。

第5章ではアルキルアミンとプロピレンオキシドの無触媒反応を行った。2モル付加までの反応はエチレンオキシドの場合と同じ傾向であるが2モル以上の付加反応は非常に困難で，無触媒下では2モル付加物しかできずα位の側鎖メチル基が立体障害となることを知った。

第6章では以上の実験事実と，赤外吸収スペクトル，核磁気共鳴吸収スペクトル，溶媒効果，粘度変化測定等の結果から反応機構を考た。初期の反応 I-A は衝突反応として説明した。反応が開始してからの I-A，I-B では -OH 基の接近によるアミノ基の誘電分極が生じ活性となり，反応速度が増大するものと考えられた。また反応Ⅱは -OH 基と3級アミノ基間の水素結合による錯化合物の生成によって -OH 基が活性化するものと考えた。そして 80°C 以上における反応速度の減少を水素結合の消滅で説明した。

第7章では付加物の pH と表面活性の関係について N-ラウリルポリエチレンポリアミンを用いて検討した。付加物はいづれも全 pH 域ですぐれた性能を示し，一種の広義の両性活性剤としての性能のあることが判明した。特にアミノ基の多い程，エチレンオキシド付加モル数の大きい程 pH 変化に対して安定した性能を示すことが認められた。

なお第1章，第4章に付加物の着色度についても記述した。無触媒反応による付加物の色は非常に薄く，特に I-B 以後を 80°C 以下で行ったものや，ROH を始めから加えて反応させた場合の付加物はほとんど無色であった。

結論としてアルキルアミンとエチレンオキシドの無触媒反応で反応溫度を調節することにより高性能の，そして商品価値の高いポリオキシエチレンアルキルアミンを安価に合成し得ることが明らかにされ，付加物の実用価値が著るしく向上するものと思われる。したがって無触媒反応は工業的に有意義なものであると考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文は緒論，本文7章および結論から成っている。

アルキルアミンのアルキレンオキシド付加物は界面活性剤としてあるいはその中間体として重要なものであって均染剤，繊維油剤，ビスコース添加剤，浸透剤，柔軟剤，可溶化剤，分散剤，乳化剤，金属酸洗抑制剤，樹脂加工剤，帯電防止剤として多方面の用途をもっている。

エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが石油化学工業の発展に伴い大量生産されるようになり，他方アルキルアミンも脂肪酸とアンモニヤを原料とする連続方式によって製造されるようになったのでア

ルキルアミンアルキレンオキシド付加物の実用価値が大きく上昇してきた。

しかるにアルキルアミンとアルキレンオキシドとの反応に関する研究は非常に少く未開の分野であった。特に無触媒で行う方法については大阪大学工学部小森研究室で行った研究があるのみで，この研究では170°C以上の高温で2モル付加点すなわちアミノ基の活性水素と等量付加点で反応は終了し，それ以上付加反応は進行しないと認められていた。

著者はこの反応をさらに詳細に研究し多くの興味ある事実を発見し，無触媒下でも反応温度を調節することによりポリオキシエチレンアルキルアミンを合成し得ること，ならびにその反応機構を明らかにしている。

第1章ではアルキルアミンとエチレンオキシドとの無触媒反応における反応温度の影響について検討し，従来ほとんど考慮されていなかったアミン自身の塩基性は無視すべきものでなく，それによる自触媒作用で充分ポリオキシエチレンアルキルアミンを合成し得ることを明らかにしている。アルキルアミンとエチレンオキシドとの反応過程をつぎの3段階に分けて考えており，

$$(\mathrm{I})\begin{cases}(\mathrm{A})\quad RNH_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RNHC_2H_4OH \\ (\mathrm{B})\quad RNHC_2H_4OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RN(C_2H_4PH)_2\end{cases}$$

$$(\mathrm{II})\quad RN(C_2H_4OH)_2 + n\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RN\begin{matrix}\diagup (C_2H_4O)pH \\ \diagdown (C_2H_4O)pH\end{matrix}$$

$$(n=q+q\,|\,2)$$

反応Ⅰの反応速度は反応温度とともに増大するが反応Ⅱは高温（170°C以上）では反応速度は非常に小さく反応温度の低下につれて大きくなり80°C付近にその最大点があることを発見している。またこの反応の律速段階はI-Aであることならびに低温反応程付加物の着色が非常に少いことを明らかにしている。

第2章では第1章で認めた事実を一分子中にアミノ基を多く持つアルキルポリエチレンポリアミンを用いて再確認している。この場合はいずれの反応速度もアルキルアミンの場合に比べて大きく特にOH基への付加反応では3級アミノ基の強い自触媒作用が確認されている。

第3章では3級アミンを触媒とするアルキルアルコールとエチレンオキシドとの反応を行い通常の反応と少し趣を異にする反応Ⅱについて詳細に検討している。その結果3級アミンはOH基とエチレンオキシドとの反応の触媒として働くことが明らかにされその反応速度は3級アミンの塩基性に比例しN置換基によって大きく立体障害の影響を受けること，また反応速度最大点はいづれの場合も80°C付近にあることを明らかにしている。さらに100°C以下では3級アミンはKOHよりも大きい触媒効果を示すことを証明している。

第4章では1級，2級アミノ基，ヒドロキシル基共存下におけるエチレンオキシド付加反応について検討している。2級アミンとエチレンオキシドとの反応速度が非常に小さいのに比べて反応I-Bの反応速度が比較的大きいことからアミノ基とエチレンオキシドとの反応に対するOH基の影響を研究しOH基の触媒作用を発見している。この触媒作用は反応温度とともに増大し，またその極性に比例して大きくなることを明らかにしている。さらにアルキルアミンとエチレンオキシドとの反応は低温反応では反応Ⅰ，Ⅱ

が混在するが比較的反応Ⅰが優先するので，無機アルカリ触媒反応の場合と異なり未反応アミンの残存量が少く分子量分布の小さい高性能の付加物が得られることが示された。

第5章ではアルキルアミンとプロピレンオキシドとの反応を行い自触媒反応におよぼす立体障害の影響を調べている。その結果アミノ基活性水素等量付加点まではエチレンオキシドの場合と同じ傾向を示したがそれ以上の付加反応はエチレンオキシドの場合と異なり非常に小さく，α 位の側鎖メチル基が自触媒作用の大きい立体障害となることを認めている。したがって無触媒下でプロピレンオキシド2モル付加以上の付加物を合成することは困難であることが明らかになった。

第6章では第1章から第5章までの実験事実を基礎にして，アルキルアミンとアルキレンオキシドとの反応機構について赤外吸収スペクトル，核磁気共鳴スペクトル，溶媒効果，粘土変化（対温度）および示差熱分析などを用いて検討している。初期の反応 I-A は単なる衝突反応として説明し反応が開始してからの反応 I-A ならびに I-B は OH 基と NH_2 基あるいは NH 基の極性の差に基づく誘電分極と溶媒和（高温の場合は主として誘電分極）によってアミノ基が活性化し反応が促進されるものと推論している。反応Ⅱについては，OH 基と3級アミノ基間の水素結合による錯化合物を遷移状態として考えており80～90°C での反応速度最大点の出現はこの水素結合の分解で説明し，このような錯化合物機構の方がイオン化機構よりも妥当であることを認めている。

第7章では N-ラウリルポリエチレンポリアミンエチレンオキシド付加物を用いてアミノ基の数，付加モル数による表面活性対 pH の関係を解明している。付加物はいづれも全 pH 域においてすぐれた性能を発揮し特にアミノ基の多い程，またエチレンオキシド付加モル数の大きい程安定性が大となり，未反応アミノ基の残存は pH 変化に対する性能安定性の点で悪い影響を与えることを明らかにしている。

以上のごとく著者は最近活性剤ならびにその中間体として重要視されつつあるポリオキシアルキレンアルキルアミンの合成を無触媒反応によって詳細に検討し，従来知られていなかったアルキレンオキシド付加反応における1級，2級アミノ基に対する OH 基の触媒作用，ならびに OH 基に対する3級アミノ基の触媒作用を発見し，その作用機構を解明している。その結果自触媒作用によって分子量分布の小さい高性能の，そして商品価値の高い付加物を合成することができ，その最適条件を確立している。特に熱経済および脱色工程，触媒中和除去工程の省略等の点で従来の無機アルカリを用いる合成法に比べて有利であり，各工業部門でのポリオキシアルキレンアルキルアミンの工業的実用価値を高めることができるものと思われる。

このように著者の研究は学術上ならびに工業上に貢献するところ多大なものがある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。