



Title	長鎖状アルキレンオキシドの合成およびその利用に関する研究
Author(s)	柴田, 和博
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28779
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

氏 名・(本籍)	柴 田 和 博 しば た かず ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 7 1 5 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 26 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	長鎖状アルキレンオキシドの合成および その利用に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 松 田 住 雄
	(副査) 教 授 石 野 俊 夫 教 授 小 森 三 郎 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 堤 繁 教 授 戸 倉 仁 一 郎 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 桜 井 洗 教 授 三 川 礼 教 授 守 谷 一 郎 教 授 坪 村 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、長鎖状オレフィンをエポキシ化して、長鎖状アルキレンオキシドを合成し、その反応および利用に関する研究をあつかったもので、その内容は7章からなる、

第1章では、長鎖状アルキレンオキシドの合成条件を検討し、最適反応条件を求めた。

第2章では、長鎖状アルキレンオキシドと種々の有機酸との反応を行ない、エポキシ基の開環の方向および生成物の潤滑油としての性状と可塑剤としての性能を検討した。潤滑油および可塑剤として有用なものがえられた。

第3章では、種々のヒドロキシ化合物との反応を行ない、エポキシ基の開環の方向および生成物の利用を検討した、生成物の利用として、エチレンオキシド付加物を合成し、その界面活性を検討した結果、従来のものより消泡性にすぐれ、流動点の低い特徴を有するものがえられた。

第4章では、アミノ化合物との反応を行ない、オキシドの反応性とエポキシ基の開環の方向を検討した。オキシドは、水酸基よりアミノ基と反応しやすいこと、および四級アンモニウム塩とも反応することが判明した。

第5章では、フリーデルクラフツ反応を検討し、低級アルキレンオキシドと同様に反応することを

みとめた。

第6章では、低級アルキレンオキシドの重合触媒を用いて、重合反応を検討し、重合物をえるとともに、塩基性触媒が比較的有効であることをみとめた。

第7章では、エポキシ化反応の応用として、工業的にえられる長鎖状オレフィンを用いてエポキシ化を行なった。

以上の研究により、長鎖状アルキレンオキシドは、種々の活性水素を有する化合物と反応するので、有効なヒドロキシアルキル化剤であることがみとめられた。またオキシドの合成は、他の工業的にえられる長鎖状オレフィンに应用できるので、本研究は、今後の応用方面に期待できるとおもわれる。

論文の審査結果の要旨

本論文は表題の研究成果をまとめたもので、その内容は、緒論、本文7章および結論からなっている。

緒論においては、本研究の意義およびその目的について述べている。すなわち、近年石油化学工業の進展とともに、長鎖状オレフィンが大量かつ安価に得られるようになって、その有効利用に関心が集まっている。このような情勢において、著者は長鎖状オレフィンを原料として、まだ性状および反応性について明らかでないところの長鎖状アルキレンオキシドを多数合成し、さらにこれらの誘導体の利用に関する研究を行なっている。

第1章においては、長鎖状アルキレンオキシドを合成する条件について検討し、炭素数8ないし12のオキシドについて、最適な合成条件を明らかにしている。

第2章においては、長鎖状アルキレンオキシドと種々の有機酸との反応を行ない、エポキシ基の開環の方向について検討するとともに、生成物である1,2-アルカンジオールのジエステルを多数合成して、潤滑油あるいは可塑剤としての性能を検討している。その結果、潤滑油としては、脂肪酸ジエステルがすぐれた性質を示し、従来優秀とされている二塩基酸ジエステルに匹敵するものであることを明らかにした。また可塑剤としては、芳香族カルボン酸を用いたジエステルが、現在広く用いられているDOPにほぼ匹敵することも認めている。

第3章においては、アルキレンオキシドと種々のヒドロキシ化合物との反応を行ない、エポキシ基の開環方向について検討している。すなわち、まずアルコール類、フェノールなどとの反応で、 $\text{RCHCH}_2\text{OR}'$ あるいは RCHCH_2OH を得る条件について調べ、さらにこれらの化合物にエチレンオキシドを付加させ、付加物の界面活性を検討した結果、従来合成された同型のものより消泡性のすぐれた界面活性剤を得ている。

第4章においては、各種のアミノ化合物との反応を行ない、オキシドの反応性とエポキシ基の開環の方向を検討している。すなわち、長鎖状アルキレンオキシドは触媒がなくても種々のアミノ化合物と比較的好収率で付加物を生成することを認め、またアミノ基は水酸基よりも反応しやすいことなど

を明らかにしている。

第5章においては、アルキレンオキシドのフリーデルクラフツ反応に関する研究を行なっている。その結果、長鎖状アルキレンオキシドは低級のものと同様に反応を行なうが、副生物としてクロルヒドリンのほかに若干の重合物の生成することを認めている。

第6章では、従来低級アルキレンオキシドに用いられている重合触媒を長鎖状アルキレンオキシドに応用し、比較的低重合度ではあるが重合物を得ている。そしてこの重合触媒としては、塩基性触媒が比較的有効であることを明らかにしている。

第7章においては、エポキシ化反応の応用として、工業的に生産されているポリブテンのエポキシ化を行ない、その生成物の性状を調べている。また新らしくオレフィン源を求める意味で、工業的に量産されている、2-エチルヘキサノールの製造の際の廃物について成分検索を行なったが、有用なオレフィンは得られなかったと述べている。

本論文は従来明らかでなかった長鎖状アルキレンオキシドの合成条件をまず明らかにし、またこれらのオキシドの種々の反応を詳細に検討し、反応性、反応生成物の性状などについて多くの知見を与えるとともに、それらの誘導体の有効利用に関する貴重な資料を提供している。従って本論文の研究は、石油化学工業の分野における未開拓分野の開発に大きく貢献するものであり、同時に基礎的知見に対する学術的意義も大きい。

よって本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。