

Title	糖類を親水基とする界面活性剤の合成ならびに利用に関する研究
Author(s)	岡原, 光男
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28838
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	岡 原 光 男 おか はら みつ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 6 1 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 4 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	糖類を親水基とする界面活性剤の合成ならびに利用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 小 森 三 郎 (副査) 教 授 石 野 俊 夫 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 大 竹 伝 雄 教 授 桜 井 洸 教 授 新 良 宏 一 郎 教 授 堤 繁 教 授 坪 村 宏 教 授 松 田 住 雄 教 授 三 川 礼 教 授 守 谷 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は界面活性剤工業の近年の動向にかんがみ、かつ糖類誘導体合成化学の一端として、ショ糖、グルコースなどの糖類またはその誘導体に長鎖脂肪酸基その他の親油基を結合させて、種々のポリオキシ化合物を合成し、これらの生成物の界面活性を調べ、界面活性剤としての応用について検討した結果をまとめたものである。

第 1 章においてはショ糖を溶解する溶媒の検索を行ない、アシルモルホリン類、アシルピロリジン類、アシルペリジン類およびN-メチルピロリドンなどが適当であることを見出し、これらの溶媒を用いてショ糖モノおよびジ長鎖脂肪酸エステルを合成する方法について最適反応条件を検討し、生成物の性状を調べた。

またショ糖ジ脂肪酸エステル、ポリ脂肪酸エステルおよびショ糖と二塩基性酸ジメチルとの反応によって生成する一種のショ糖ポリエステル誘導体などの防食添加剤としての応用の可能性を調べ、良好な結果が得られることを見出した。

第 2 章においてはグルコースまたはその誘導体からの界面活性剤の合成を試みた。すなわちジメチルホルムアミド中でメチル α -D-グルコシドと長鎖脂肪酸メチルのエステル交換反応によって、メチル α -D-グルコシドモノ長鎖脂肪酸エステルを純粋に合成し、性状および界面活性を調べた。またジメチルホルムアミド、ギ酸モルホリドなどの糖類の溶媒は塩酸、硫酸などの酸類に不安定であって、酸触媒を用いる反応はこれらの溶媒中ではほとんど行なわれていなかったが、リン酸、無水リン酸な

どに対しては、100°C以下の低温ではこれらの溶媒が比較的安定であることを見出しジメチルホルムアミド中でグルコースとアルキル尿素とをリン酸、無水リン酸を触媒として反応させてアルキル尿素N-グルコシドを合成し、性状および界面活性を明らかにした。

またグルコースの酸化によって得られる δ -グルコノラクトンとモノアルキルエチレンジアミンを反応させて、新しい型のポリオキシ基を有する界面活性剤N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンを合成した。

第3章においてはショ糖またはグルコース誘導体の酸化エチレン付加物の合成ならびに応用に関して検討した。ショ糖モノエステル合成の際に副生するショ糖ジエステルは水溶性が悪く、界面活性剤としての用途に限られるため、これに酸化エチレンを付加させて親水性を改善する方法について検討し、生成物を油溶性ビタミン類の可溶化に用いて好結果を得た。またメチル α -D-グルコシドモノ脂肪酸エステルについても同じく水溶性を改善する目的で酸化エチレンの付加を行なったほか、ショ糖に無溶媒で酸化エチレンを付加させ、次いで同じく無溶媒で長鎖脂肪酸メチルとエステル交換を行ない、末端の水酸基をエステル化して非イオン性界面活性剤を得た。この生成物はショ糖エステル酸化エチレン付加物とほぼ同様の界面活性を持つことが確かめられ、全工程無溶媒で反応を行うことができるため、工業的製造上特に有利であると判断された。

以上の如く本研究に於いては、これまであまり研究が行なわれていなかったショ糖、グルコースなどの糖類の長鎖誘導体の合成に関して研究を行ない、これらの糖類の種々の新しい長鎖誘導体を合成し、それらの性状を明らかにするとともに、界面活性剤としての応用について検討し、これらの糖類誘導体が、食品、飼料、化粧品、医薬品などの乳化剤、可溶化剤として、また一般洗浄剤、金属防食添加剤などとして良好な性質を持つことを確かめた。

論文の審査結果の要旨

本論文は糖類の長鎖誘導体の合成および生成物の界面活性剤としての応用に関する研究成果をまとめたものであって、緒論、本文3章、結論からなっている。

緒論においては糖類誘導体合成化学の現状について概説し、近年需要が激増している食用乳化剤として糖類長鎖誘導体が良好な性質をもつことを述べ本研究でこれら糖類長鎖誘導体の工業的合成法を確立し、かつこれらの誘導体の界面活性を調べた意義を明らかにしている。

第1章ではショ糖の長鎖誘導体の合成について検討し、ショ糖の溶媒として、アシルモルホリン類、アシルピロリジン類、アシルペリジン類およびN-メチルピロリドンが適当であることを見出し、これらの溶媒を用いてショ糖モノ、ジ脂肪酸エステルを合成してそれらの性状を明らかにした。またショ糖と二塩基性酸ジメチルの反応により、ショ糖—二塩基性酸ポリエステルを合成し、このものの長鎖アシル誘導体およびショ糖長鎖脂肪酸エステル類の防食添加剤としての性能を試験し、すぐれた効果のあることを明らかにした。

第2章ではグルコースまたはその誘導体からの界面活性剤の合成を種々試みている。すなわちメチ

ル α -D-グルコシドと長鎖脂肪酸メチルのエステル交換反応により、メチル α -D-グルコシドモノ長鎖脂肪酸エステルを純粋に合成し、その性状、界面活性を明らかにした。またジメチルホルムアミド、ホルミルモルホリンなど糖類を溶解する溶媒類が硫酸、塩酸などの酸類に不安定であってこれならぬ溶媒中での酸触媒を用いる反応はこれまでほとんど行なわれていなかったが、リン酸、無水リン酸などに対してはこれらの溶媒類が100°C以下の温度で比較的安定であることを見出し、ジメチルホルムアミド中でグルコースとアルキル尿素とをリン酸または無水リン酸を触媒として反応させ、アルキル尿素N-グルコシドを合成し、その性状および界面活性を明らかにした。またグルコースの酸化によって得られる δ -グルコノラクトンとモノアルキルエチレンジアミンを反応させて、新しい型のポリオキシ基を有する両性界面活性剤N-アルキル-N'-グルコノイルエチレンジアミンを合成し、このものが良好な界面活性をもつことを確かめた。

第3章ではショ糖またはグルコース誘導体の酸化エチレン付加物の合成ならびに応用に関して検討した結果を述べた。すなわちショ糖モノ脂肪酸エステル合成の際に副生するショ糖ジ脂肪酸エステル類は水溶性が劣り、用途に限られるため、これに酸化エチレンを付加させて親水性を改善する方法について検討し、生成物を油性ビタミン類の水溶化剤に用いて好結果を得た。また、メチル α -D-グルコシドモノ脂肪酸エステルのうち、比較的水溶性の劣るラウリン酸エステル以上の長鎖誘導体についても同じく水溶性を改善する目的で酸化エチレンの付加を行なった。その他、ショ糖に無溶媒で酸化エチレンを付加させ、同じく無溶媒で長鎖脂肪酸メチルとエステル交換させて末端の水酸基をエステル化して非イオン性界面活性剤を合成した。ショ糖と酸化エチレンの無溶媒反応は従来の水酸化アルカリ水溶液中での反応に比べ、生成物の精製が簡単である上、ポリエチレングリコールの副生も4%以下であることを確かめた。またショ糖酸化エチレン付加物の長鎖脂肪酸エステル類はショ糖エステル酸化エチレン付加物とほぼ同様の界面活性を有し、全工程無溶媒で反応を行ない得るため後者に比べて生産費の面でさらに有利であることを認めた。このものは界面活性剤以外にも将来ポリウレタン樹脂製造用ポリオールとしての利用が期待されるものである。

以上のように本研究ではこれまであまり研究が行なわれていなかったショ糖、グルコースなどの糖類の長鎖誘導体の合成に関して研究を行ない、これらの糖類の種々の新しい長鎖誘導体を合成し、それらの性状を明らかにするとともに、界面活性剤としての応用について検討し、これらの誘導体が食品、飼料、化粧品、医薬品などの乳化剤、可溶化剤として、また一般用洗浄剤、防食添加剤などとして良好な性質をもつことを明らかにしている。これらの成果は糖類誘導体合成化学上および界面活性剤工業上貴重な資料を与えたもので学術上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。