The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	長鎖状アルキレンオキシドの反応と利用に関する研究
Author(s)	畑, 俊輔
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30125
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

【20】

氏名・(本籍)	畑　俊　輔（はた しゅん すけ）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	第　1983　号
学位授与の日付	昭和45年3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	**長鎖状アルキレンオキシドの反応と利用に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 松田 住雄 (副査) 教授 堤　繁　教授 大河原六郎　教授 阿河 利男 教授 大平 愛信　教授 竹本 喜一　教授 桜井 洸 教授 小森 三郎

論文内容の要旨

本論文は最近工業用原料として注目されはじめた長鎖状アルキレンオキシドについて，そのフリーデル-クラフツ反応およびグリニャール反応を行ないその生成物の利用についてもあわせて検討を行なったもので4章よりなっている。

第1章は序論で本論文に関連する従来の研究結果をまとめ，本論文の目的などを述べている。

第2章では各種ルイス酸存在下におけるエポキシドと芳香族炭化水素との反応を行ない，触媒の種類などの反応条件に関係なく，芳香族付加アルコールは異常開環生成物のほか，少量の3-，および4-フェニル-1-アルカノールの生成を認めた。また副生するクロルアルカノール類も常に異常開環生成物が多く生成することを認めている。これらの反応機構については，borderline S_N2 機構であることを推察し，触媒とエポキシドの置換基との立体的相互作用の可能性も推定している。ただし系中に $AlCl_3$ が過剰に存在する場合，付加アルコールはたとえばエポキシオクタンの反応では，少量の正常開環生成物のほか，1-ないし7-フェニル-1-オクタノールなどの新しい生成物を確認している。この $AlCl_3$ が過剰に存在する場合は，クロルオクタノールから炭素陽イオンが生成し，それが遠隔の炭素上に一段階で転移するという特殊な過程を経て，各種のフェニルオクタノールが生成していることを推察している。

第3章ではグリニャール試薬による開環反応を行ない，異常開環，正常開環のほかに，従来通常の反応条件下では認められていなかった2級，3級の転移アルコールの生成を確認している。さらにグリニャール試薬中の各反応種とエポキシドとの反応について検討した結果，R_2Mg 型の反応種により正常開環，RMgX または会合度の高いグリニャール試薬により正常開環，異常開環が起ることを認めたが，転移アルコールについては，副生するハロアルコールがさらにグリニャール試薬と反応して生成するという新しい機構を提案している。

第4章では，上記の反応で生成した異常開環，正常開環のフェニルアルカノールを用いて，硫酸エステルソーダ塩およびエチレンオキシド付加物を合成し，その界面活性剤としての性状を検討した結果，一部のものは洗浄力，分散力または消泡性に優れていることが認められている。

論文の審査結果の要旨

長鎖状アルキレンオキシドは工業用原料として有用であると考えられるが，従来その基礎的な研究はほとんど行なわれていない。本論文はその反応および生成物の利用に関するもので，多くの新しい知見を得ている。すなわち，エポキシドはルイス酸を触媒とする反応で異常開環生成物を与えることを認め，触媒として $AlCl_3$ が過剰に存在する場合にのみ各種の異性体が生成し，かつこの場合，脂肪族の炭素上に隣接効果によりカルボニウムイオンが転移する機構を明らかにしている。

またエポキシドとグリニャール試薬との反応においては，従来認められていなかった2級，および3級の転移型アルコールが生成することを確認している。またグリニャール試薬中の各反応種とエポキシドの開環方向との関係について明らかにし，とくに転移型アルコールの生成に関して新しい機構を推定している。

さらに上記の反応で得たアルコールを用いて界面活性剤を合成し，その性状を検討し，その一部は洗浄力，分散力および消泡性に優れていることを認めている。

以上を要するに，本論文は従来研究資料の比較的乏しかった長鎖状アルキレンオキシドに関して多くの貴重な知見を与え，かつ工業的応用に関しても検討を加え，この分野に大きい貢献をなしたものと考えられ，博士論文として価値あるものと認められる。