

氏 名	永 山 升 三 なが やま ます ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1021 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 11 月 24 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	無水硫酸による長鎖脂肪族スルホン酸の合成とその性質に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 熊 田 誠 教授 吉 田 善 一 教授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、各種の長鎖脂肪族化合物の無水硫酸および無水硫酸・ルイス塩基錯体によるスルホン化（および一部、硫酸化）反応を合成化学ならびに機構論の見地から研究し併せて生成物の界面化学的性質を究明して得た結果を纏めたもので7章より成る。

第1章は総論で、無水硫酸による長鎖脂肪族化合物のスルホン化の目的と工業的意義、この種の研究の過去の背景ならびに本研究の内容の概要を記述している。第2章ではまず直鎖状 α -オレフィンの連続薄膜流下型反応器を用いた気体無水硫酸によるスルホン化についての研究の結果、この反応の初期生成物はほとんどが1.2—スルトンより成ることを明確にし、それが二次的に1.3—, 1.4—スルトン, アルケンスルホン酸およびジスルトンなどに変化していくことを述べている。ついでこの1.2—スルトンの生成機構を究明するために無水硫酸・ジオキサン錯体を用い、ジオキサン溶液中での1—デセンのスルホン化反応の動力学的研究とシス—およびトランス—2—ブテン, シス—およびトランス—2—ペンテンのクロロホルム溶液中でのスルホン化の立体化学的研究を行って、反応はオレフィンとスルホン化剤の各濃度について1次の2次反応であること、また極めて立体特異的に進行してシス—およびトランス—オレフィンからそれぞれシス—およびトランス—スルトンが専ら生成することを確認している。そしてこれらの結果に基づき遊離無水硫酸によるスルホン化もほぼ同様な機構で進行することを考察している。第3章は α -オレフィンおよび1.2—エポキシアルカンと無水硫酸・ジメチルスルフィド錯体との反応、生成物の界面活性性能および加水分解についての研究を記述したものである。 α -オレフィンの場合にはスルホン化と同時にスルフィドの付加が進行して2—dimethylsulfonioalkane—1—sulfonateが生成することを見出し、かつこの化合物は中間に生成する1.2—スルトンにスルホン化剤からのジメチルスルフィドが反応した結果であることを明らかにしている。そして、生成物の界面活性性能は1—デセンからの誘導体が最良であることを見出している。一方1.2—エポキシアルカンの反応では硫酸エステルの生成と同時にスルフィドの付加が進行して1—dimethylsulfoniomethyl—1—alkyl sulfateが生成

することを見出し、かつこれはまずアルキル置換エチレンスルファートが形成、ついでジメチルスルフィドによる開環のおこった結果であるとしている。生成物の界面活性能はオクテンおよびデセン誘導体において優れていることを観察した。以上のスルホナートおよびスルファートはいずれもアルカリ水溶液によって定量的に加水分解を受け、前者からは1-アルケンスルホン酸塩が、後者からは1-アルケニルジメチルスルホニウム塩が生成することを明らかにしている。第4章は直鎖アルキル置換ビニリデンの無水硫酸およびそのジオキサン錯体によるスルホン化と生成物の界面化学的性質について研究したものである。生成物はいずれも β 、 γ -位に二重結合をもつ2種のアルケンスルホン酸の異性体から成り、 α -オレフィンの場合と異なりスルトンの生成が認められなかったことを指摘し、なお反応温度が高いとスルホン化に先立ってオレフィンの異性化がおこるため α -オレフィンの場合より低温で反応を行うべきであるとしている。得られたビニリデンスルホナートの界面活性能については C_{16} - C_{18} 誘導体が優れ、かつその生分解性もアルキルベンゼンスルホナートより良好であることを見出している。第5章は β -位に硫黄を含む長鎖アルキルメルカプター、スルフィニルおよびスルホニルエタノールの無水硫酸その他各種の硫酸化剤による硫酸化の検討と生成物の対加水分解挙動および界面化学的性質について研究したものである。選択すべき硫酸化剤は上記3種の化合物における硫黄の酸化状態によって異なることを見出している。生成物の硫酸エステルはいずれも硫黄を含まないアルキルスルファートに比べて加水分解に対し敏感で、中性では安定であるが、酸ではO-S結合の切断、アルカリではC-O結合の切断を受けることを明らかにし、またアルキルスルファートと比較して特異的な界面化学的性質をもつことを示している。第6章は連続薄膜流下型装置を用いた無水硫酸による脂肪酸メチルのスルホン化における初期反応生成物の解析と反応機構の考察を述べたものである。反応はまず -20°C において両反応体の1:1付加体を生成した後、更に1分子の無水硫酸によって α -スルホ脂肪酸メチル・無水硫酸付加体を与え、高温($>60^{\circ}\text{C}$)においてこれが希望する α -スルホ脂肪酸メチルになることを明らかにし、スルホン化の実施条件を設定している。第7章は総括および結語で、本研究で得られた結果を纏めるとともに、この研究の実際面とくに界面活性剤製造工業における適用の可能性に言及している。

論文審査の結果の要旨

化学製品は一般に環境保全の立場より廃棄後できるだけ速かに分解することが重要視され、そして界面活性剤に対しては起泡性の早期消滅が特に要望されるため生分解性の高い化学構造のものが世界的な研究課題となっている。この背景のもとに著者はかつて協同研究者と共に α -オレフィンと無水硫酸とから α -オレフィンスルホン酸塩の合成について研究を行いその工業化に成功した。本論文は、この反応の機構を解明するために迅速反応速度測定技術と生成物の分光学的研究を基礎にして行った速度論的ならびに立体化学的研究と、更にその拡張として行った他の各種の長鎖脂肪族化合物に対する無水硫酸および無水硫酸・ルイス塩基錯体の作用についての合成化学的ならびに反応機構論的研究を纏めたうえ、得られた生成物の界面活性能の検討結果についても述べたものである。その主な成果を列挙すればつぎのとおりである。

- 1) 連続薄膜流下型反応器内における α -オレフィンと気体 無水硫酸との反応の初期生成物はほと

んどが1,2-スルトンであることを明確にし、それが二次的に、1,3-, 1,4-スルトン、アルケンスルホン酸、ジスルトンなどに変化することを示した。

2) 無水硫酸・ジオキサン錯体による溶液中での α -オレフィンのスルホン化の反応速度式を求め、また反応は立体特異的に進行することをオレフィンの幾何異性体を用いた実験によって明らかにして、上記錯体によるスルホン化反応の機構解明に対し重要な基礎を確立するとともに、遊離無水硫酸によるスルホン化に対して合理的な機構を提案した。

3) α -オレフィンと無水硫酸・ジメチルスルフィド錯体との反応で2-dimethylsulfonioalkane-1-sulfonate が、また1,2-エポキシアルカンと同じ試剤との反応では1-dimethylsulfoniomethyl-1-alkyl sulfate が生成することを見出し、それらの生成の機構を明らかにした。

4) ビニリデン化合物のスルホン化ではスルトンの生成はなく、生成物は β, γ -位に二重結合をもつ2種のアルケンスルホン酸の異性体のみから成ることを見出した。

5) 炭素鎖の β -位に硫黄を含む長鎖アルキルメルカプト-、スルフィニル-およびスルホニルエタノールの硫酸化条件を確立するとともに、生成物はいずれも中性では安定だが、酸ではO-S結合の切断、アルカリではC-O結合の切断を受けることを明らかにした。

6) 脂肪酸メチルと気体無水硫酸との低温(-20°C)での反応の初期生成物は両者の1:1付加体で、これが更に1分子の無水硫酸によって α -スルホ脂肪酸メチル・無水硫酸に変化し、高温(60°C)において界面活性性能の優れた α -スルホ脂肪酸メチルになることを明らかにし、これに基づいてスルホン化実施条件を設定した。

7) 上記の各反応を経て得たスルホン酸塩についてその化学構造と界面化学的性質との関係を詳細に調べた。

以上要するに本論文は、 α -オレフィンをはじめとする各種の長鎖脂肪族化合物の無水硫酸および無水硫酸・ルイス塩基錯体によるスルホン化(および一部、硫酸化)について合成化学ならびに反応機構論の見地から研究を行い多くの重要な知見を得て生分解性界面活性剤の分野に新しい面を開き有力な指針を与えたものであり、学術的にも工業的にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。