

氏 名	森 昭 もり あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 446 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 7 月 23 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	オレフィンスルホン酸塩の研究

(主 査)
論文調査委員 教授 熊田 誠 教授 吉田 善一 教授 岡野 正弥

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、長鎖オレフィンと無水硫酸とを主原料とするオレフィンスルホン酸塩系界面活性剤の製造における化学反応過程を有機化学的ならびに物理有機化学的に追究して得た成果と、これより得られるオレフィンスルホン酸塩の界面活性剤的性能の評価について調べた結果をまとめたもので、7章よりなっている。

第1章は総論であり、生分解性界面活性剤ベースとしての α -オレフィンスルホン酸塩に注目して本研究に着した背景と、本研究の目的および意義を明らかにし、かつ第2章以後の章に書かれる本研究の内容の概要を述べている。

第2章は第3章とともに本論文の中核をなすもので、ここでは実験室的規模の連続薄膜流下型反応器を用いて行なった直鎖状 α -オレフィンの無水硫酸によるスルホン化反応を有機化学的ならびに反応機構論的に詳細に検討し、特に反応装置設計のためにも必要な初期反応については詳しく調べている。すなわち α -オレフィンの無水硫酸による連続スルホン化の初期生成物と想定される1,2-サルトンおよびカルビルスルファートを1-ドデセンと無水硫酸・ジオキサン錯体との反応によってはじめて合成単離し、そのものの形で、あるいはアニリン付加物の形としてNMR研究によって構造を確認し、そしてそれらの加温ならびに加水分解によって生ずる生成物を調べた後、実際、遊離の無水硫酸によるスルホン化反応において低温短時間という条件下では、ほぼ定量的に1,2-サルトンが生成することを確認し、反応時間の延長とともにこれが幾種類かのアルケンスルホン酸とサルトンに変化していくことを明らかにしている。また加水分解によって生ずるオキシスルホン酸の異性体分布をしらべ、従来生成経路の詳かでなかった2-オキシスルホン酸は1,2-サルトンに由来するものとして合理的な説明を与えている。

第3章では、長鎖 α -オレフィンの遊離無水硫酸によるスルホン化で生成する主要サルトン、すなわち1,3-および1,4-サルトンについて高温加水分解反応を詳細に調べ、その結果、応媒体がアルカリ性から酸性に移るに従ってアルケンスルホン酸の割合が増加し、二重結合の位置も次第に鎖の中心に移ることを

確認して、この現象を水素化物イオン移動による異性化に帰している。そしてこのような化学的挙動の原因を明らかにすべく加水分解の速度論的研究を行ない、反応は主として B_{AL} 1-E 1 機構で進行することを確めている。しかし反応が強アルカリ側か、もしくは非水溶媒中で行なわれる場合には S_N 2-E 2 機構によってもおこりうることを明らかにしている。なお、 $H_2^{18}O$ を用いたトレーサー実験によって、強アルカリ条件下での加水分解でおこる $C-O$ 切断と $S-O$ 切断の割合を調べ分解機構を確認している。

第4章では、直鎖状 1-オレフィン以外のオレフィンとして 2-オレフィンとビニリデンをえらび、それらのスルホン化を研究して得た結果について述べている。すなわち、2-オレフィンは1-オレフィンとほぼ同様な挙動をなし、サルトンとしては 2,3-, 2,4-および 2,5-体を形成するが、1-オレフィンよりの 1,2-サルトンに比べ安定であることを明らかにし、一方、ビニリデンのスルホン化はサルトンを形成することなしにアルケンスルホン酸になることを確立し、これらのアルケンスルホン酸のいくつかの構造を決定している。

第5章では、工業生産規模で得られる α -オレフィン中に含まれる異性体と不純物の定量分析法としてガスクロマトグラフィーと赤外吸収スペクトル分析との組合せを提案している。またスルホン化に際してしばしば着色の原因となる α -オレフィン中に含まれる不純物を検索して、これらは置換基をもつ単環式ならびに多環式の無極性化合物からなることを明らかにし、これらの除去方法としてフリーデル・クラフツ触媒を用いた処理が有望であることを述べている。

第6章は、単一な炭素数の α -オレフィンから得たスルホン酸塩の界面活性剤としての性能を、別に調製した直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩ならびに高級アルコール硫酸エステル塩のそれと比較することによって、 $C_{15} \sim C_{18}$ の α -オレフィンスルホン酸塩が優れた界面活性性能、洗浄力、および起泡力を示すことを明らかにしている。

第7章は第6章までの各章の要約と結論とをまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

生分解性合成洗剤の開発は近年における洗剤工業の最大の問題として全世界的に真剣な努力が払われている。本論文は、かかる目的に合致し、かつ工業的生産の面からみてもこれまでの直鎖アルキルベンゼン系合成洗剤に比して有利な界面活性剤のベースとして著者らが工業化に成功した長鎖 α -オレフィンスルホン酸塩の製造における化学反応過程を、有機化学的ならびに反応機構論的に研究して得た結果を中心にまとめたものである。その主な成果を列挙するとつぎのとおりである。

1) α -オレフィン(1-ドデセン)と無水硫酸・ジオキサン錯体との反応により、1,2-サルトンおよびカルビルスルファートを合成・単離することに成功し、それらの形で、あるいはアニリン付加物の形として構造決定を行なった。そしてそれらの加温ならびに加水分解で生じる生成物を明らかにした。

2) 連続薄膜流下型反応器を用い、希釈した遊離の無水硫酸によってオレフィンの直接スルホン化を合目的に実施しうることを確立し、かつこの反応において、低温短時間の条件下では、ほぼ定量的に1,2-サルトンが生成することを確認し、反応時間の延長とともにこれが幾種類かのアルケンスルホン酸と1,3-, 1,4-などのサルトンに変化することを明らかにした。

3) 1, 3-および 1, 4-サルトン高温における加水分解では、反応媒体がアルカリ性から酸性に移行するに従ってアルケンスルホン酸の割合が増加し、二重結合の位置も鎖の中央部へ移行することを明らかにした。

4) サルトンの加水分解の速度論的研究によって、反応は主として $B_{AL} 1-E 1$ 機構で進行することを明らかにした。しかし強アルカリ性のもと、もしくは非水溶媒中での加水分解は $S_N 2-E 2$ 機構でもおこりうることを示し、かつ強アルカリ条件下での加水分解による C—O 切断と S—O 切断の割合を $H_2^{18}O$ を用いるトレーサー実験によって求め、分解機構を確認した。

5) 2-オレフィンの遊離無水硫酸によるスルホン化では 2, 3-, 2, 4-および 2, 5-サルトンが生成するが、ビニリデンのスルホン化はサルトンを形成することなしにアルケンスルホン酸になることを明らかにし、これらのアルケンスルホン酸のいくつかの構造を決定した。

6) スルホン化に際してしばしば着色の原因となる α -オレフィン中の不純物を検索し、それが主として置換基をもつ単環式ならびに多環式無極性化合物よりなることを明らかにし、その簡便な除去法を提案した。

7) 界面活性能、洗淨力、起泡力などの点ですぐれたものは $C_{15} \sim C_{18}$ の α -オレフィンのスルホン酸塩であることを明らかにした。

以上要するに本論文は、今まで研究されることのほとんどなかったオレフィンの遊離無水硫酸によるスルホン化および関連ある反応について広範な基礎的研究を行ない、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。