アルキルエチルメチルスルホニウム=ヨードの 合成とその物理化学的及び抗微生物的 諸性質について

根 来 健 二・木 村 守

広島大学工学部応用化学教室 (広島市千田町 3 丁目)

Preparation of Alkylethylmethylsulfonium Iodide and Their Physico-chemical, Antimicrobial Properties

Kenji NEGORO and Mamoru KIMURA

Alkylethylmethylsulfonium iodide (alkyl: $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$) were prepared, refined, and identified by elementary analysis etc.

Physico-chemical properties of aqueous solutions of the above samples were measured. Depressions of the surface tension and durabilities of emulsification of liquid paraffin and wettabilities to cotton cloth were fairly large. The amounts of sedimented $CaCO_3$ in the dilute aqueous solution of the samples tended to decrease with the increase of the length of alkyl chains of the samples. The results indicated that the above samples were excellent as surfactants.

And then, the antibacterial and antimold actions of the samples were examined. From these results obtained, it was recognized that antimicrobial actions of the samples were superior than pentachlorophenol.

1 結 言

普通のカチオン界面活性剤は窒素化合物である。一方、排煙脱硫で知られる硫黄の有効利用研究として、硫黄を含むカチオン界面活性剤を研究した。この系にはスルホニウム型 $[RR'R''S]^+X^-$ 及びスルホキソニウム型 $[RR'R''S(O)]^+X^-$ のものがあるが、本報では前者を研究した。

これらは Bost らにより合成されているが¹⁾、その界面活性的諸性質については発表されていない。本報では、アルキルエチルメチルスルホニウム塩 ($R=C_{12}$, C_{16} 及び C_{18}) を合成し、その界面活性を主とする物理化学的諸性質、抗菌性及び防かび性について研究した。また、そのアルキル鎖長の水溶液の物理化学的諸性質に与える影響などを検討した。試料はつぎの Scheme-1 に従って合成した。

Scheme-1 Preparation of alkylethylmethylsulfonium iodide

2 実 験

2.1 原料の合成

2.1.1 アルカンチオール合成

文献法³⁾に従って合成した。1-オクタンチオール 80~82°C/11 mmHg (bp 98~100°C/22 mmHg³⁾); 1-ドデカンチオール bp 173~174°C/44 mmHg (bp 168~170°C/38 mmHg³⁾); 1-ヘキサデカンチオール bp 199~202°C/19 mmHg; 1-オクタデカンチオール bp 170~175°C/4 mmHg (bp 170~175°C/4 mmHg³⁾)。それぞれ 65, 50, 63, 76% の収率で得た。念のためこれら全試料の化学構造は NMR スペクトル分析により所期の構造のものと確定した。

2.1.2 アルキルエチルスルフィドの合成

これらは文献法^{1),4)}にならって合成した。500 ml の四つ口フラスコに無水のエタノール 250 ml, 水酸化カリウム 0.75 mol を入れて溶かし、アルカンチオール 0.75 mol をかきまぜながら加えた。20°C 以下で臭化エチル 0.83 mol を 1 h を要して滴下後、75°C で 4 h かきまぜた。生成した KBr をこし分け、汙液のエタノールを留去し、水を加えて 3 倍容量のリグロインで抽出して水洗した後、硫酸マグネシウム (無水物) で乾かした。つ

Table-1 Preparation of alkyl ethyl sulfides.

Product	Yield (%)	Vac. distill. bp (°C) (mmHg)
Dodecyl ethyl sulfide	72	175~177 23 *167~171 ¹⁾ 18
Ethyl hexadecyl sulfide	46	180~183 4 *201~205 ¹⁾ 12
Ethyl octadecyl sulfide	71	198~200 3.5

* Value in literature.

Table-2 Preparation and analysis of alkylethylmethyl sulfonium iodide.

Abridged Sign and formula of the sample	Sample	mp (°C)	yield (%)	Elementary analysis The value in the bracket is the calculated	
				S (%)	I (%)
C ₁₂	Dodecylethyl-methyl sulfonium iodide	64~65 65 ¹⁾	75	8.63 (8.61)	34.11 (34.08)
C ₁₆	Ethyl hexadecyl-methyl sulfonium iodide	76~77	53	7.45 (7.48)	29.57 (29.62)
C ₁₈	Ethyl methyloctadecyl sulfonium iodide	83~84	62	7.03 (7.02)	27.76 (27.80)

いで、リグロイン留去し、減圧蒸留で精製した。これらの合成結果を **Table-1** に示した。

エチルオクタデシルスルフィドについては NMR 分析でプロトン数が予定化学構造のものに一致した。

2.1.3 アルキルエチルメチルスルホニウム=ヨージドの合成

アルキルエチルスルフィド 0.086 mol とヨウ化メチル 0.24 mol をメタノール 100 ml に溶かし、60°C で 4 h 加熱還流した。つぎに過剰のヨウ化メチルとメタノールを減圧で除去し、残留物に酢酸エチルを少量加えると白色沈殿を生じる。これをこし分けてメタノール：酢酸エチル (2:8 容量比) の混合溶媒で再結晶を 2 回行った後、乾かした。収率 53~75% であった。合成と分析の結果を **Table-2** に示した。

また、上記各試料について IR 及び NMR スペクトル分析を行って、予期通りの化学構造を有することを確かめた。

2.2 試料水溶液の物理化学的諸性質

各種試料濃度の試料水溶液について測定した。ゲイリュサック比重びんにて d_{40}^{30} を測定した結果を **Fig.-1** に、滴重法⁹⁾を用いて 30°C での表面張力を測定した結果を **Fig.-2** に、30°C での比電導度^{7), 8)}を測定した結果を **Fig.-3** に示した。また、流動パラフィンの 60°C での水中乳化性⁹⁾を調べた。C₁₂ の試料による乳化層の経時変化を **Fig.-4** に、C₁₆ と C₁₈ のそれを **Fig.-5** に示した。ついで、それぞれ沈降てんびん¹⁰⁾を用い、試料水

Fig.-1 Specific gravities. **Fig.-2** Surface tension (30°C) **Fig.-3** Specific electroconductivities (30°C). **Fig.-4** Emulsification test (C₁₂).

Fig.-5 Emulsification test.

Fig.-6 Sediment-graphs (test of deflocculation) at 30°C.

Fig.-7 Solubilization test of C_{12} at 30°C.

溶液 300 ml 中に 5.0 g の沈降炭酸カルシウムを入れ、1 min かきまぜた後セディメントグラフを画かせた結果を Fig.-6 に示した。また、30°C の恒温水そう中で油性染料——Orange OT の可溶化量¹¹⁾を測定した結果を Fig.-7 に示した。

表面張力： C_{16} では 0.03 g/100 ml で、 C_{12} では 0.3 g/100 ml で水溶液の表面張力が 30 dyn/cm にまで下が

る。これらはすべての界面活性剤中上位にランクされる表面活性である。しかし、 C_{18} になるとこのものの 30°C の水への溶解度が小であるので、最低の表面張力はいくらになるのかよくわからないので、さらに溶解度が大になる高温での測定が必要であるが、このようにアルキル鎖長の長すぎるものは通常的应用に制限がある。 C_{16} の方は C_{18} よりはよく溶けるが、 C_{18} と同様な傾向が見られ、0.03 g/100 ml 以上の高濃度では 30°C での測定が困難である。

電気伝導度：比電導度を試料水溶液濃度に対してプロットすると直線の屈曲点を得られ、その点（濃度）が cmc であるが、 C_{12} は cmc が 210 mg/100 ml、 C_{16} では 16 mg/100 ml、 C_{18} では 3 mg/100 ml であった。これは log cmc を側鎖アルキル炭素数に対してプロットすれば直線関係となり、一般則 “ n -アルキルを疎水基とする界面活性剤は $-\text{CH}_2$ -（メチレン基）1 個増すごとに cmc は 1/2 となる¹²⁾” によく適合している。

乳化力：同一濃度 8 mg/100 ml で比較すると、 $C_{12} < C_{16} < C_{18}$ となり、アルキル鎖長が長いものほど乳化力が大である。一般の界面活性剤中上位に位置付けされる乳化力を持つ（一般の界面活性剤は 100 mg/100 ml の濃度では乳化力が極めて弱いのが普通である）と考えられる。

分散力：3 mg/100 ml では鎖長の順に長鎖の C_{18} が最も分散が良好で、ついで C_{16} 、 C_{12} の順になった。 C_{12} では高濃度で凝集性を示した。

可溶化力： C_{16} と C_{18} とでは可溶化量は認められず、 C_{12} だけが 0.25 g/100 ml 以上での濃度で可溶化されたが、可溶化力は弱い方に属する。

2.3 浸透力テスト¹³⁾

市販の帆布 No. 4（厚さ 1 mm）を熱湯で 3 回煮沸後乾かし、ソックスレー抽出器でメタノールで油溶成分を除き、風乾後直径 1 in に打ち抜いたものを使用し、30°C の試料水溶液上に置き、試験片が沈み始めるまでに要する時間（s）をはかって、それらの 10 回平均値をとった。結果を Table-3 に示す。

いずれの試料も極めてすぐれたぬれ能力をもつが、特に C_{18} では 1 mg/100 ml の薄い濃度で 1 s で沈み始め、布への浸透が極めて早い。

Table-3 Wettability test at 30°C.

Sample	C_{12}					
Concn. (mg/100 ml)	4	8	40	100	200	300
Time (s)	3	2	2	1	1	1
Sample	C_{16}			C_{18}		
Concn. (mg/100 ml)	6	12	20	1	3	5
Time (s)	2	2	1	1	1	1

2.4 抗菌力試験^{14,15)}

グラム陽性菌の代表として *Staphylococcus aureus* HUT 8051 (ブドウ状球菌), グラム陰性菌の代表として *Escherichia coli* HUT 8047 (大腸菌) についてテストを行った。各試料を加糖ブイオン培地に溶かして基本濃度試料液を作る。ついで綿せん乾熱殺菌した試験管に加糖ブイオン培地で順次倍数希釈して、各濃度サンプルを3本ずつ作る。これに *E. coli* 及び *S. aureus* の加糖ブイオン懸濁液をピペットで各1本に1滴 (0.025 ml) を入れ綿せんし、管口と綿せんを焼き、試験管立てに立て、ふ卵器にて 37°C で 48 h 培養し、その時生じた白沈の有無により菌の発育阻害をする各試料の最小濃度を調べた。その際、対照テストとして試料無添加のもの及び PCP を添加したものを同一条件でテストし効果の比較を行った。各試料による発育阻害実験結果を **Table-4** に示した。

この型の試料はいずれの炭素数とも PCP と同程度の殺菌力を有することがわかったが、特に C_{16} は PCP よりすぐれている。炭素数で比較すると C_{16} が最大で C_{12} と C_{18} がやや劣る。同様な結果がアルキルトリメチルアンモニウム=プロミド系列で得られており、 C_{16} が最も効果があるという報告がある¹⁶⁾。以上から、通常の市販第四級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤とほぼ同じ抗菌力を有すると考えられる。

三角フラスコ中で各試料の Czapek-Dox 寒天培地でうすめ各濃度の試料溶液を作り、これの 20 ml を各シャーレに入れ放冷固化させた後、シャーレ全体を裏返して凝縮水のおちるのを防ぐ。一方、試験管中の Czapek-Dox 斜面培地で培養した *Asp. oryzae* の胞子とその試験管に 5 ml の殺菌水を加えよく振って懸濁させる。この懸濁液を滅菌綿せん試験管に移し、これに 5.5 mm 円形に打ち抜いた乾熱滅菌濾紙を入れてよく振る。しばらく放置したのち、この濾紙を取り出し、シャーレに入れた滅菌濾紙上で余分の水分を除き、この円形濾紙の前に固化させた寒天培養の中央にはりつけ、30°C の定温ふ卵器で培養し、一定時間ごとにかびのコロニーの直径をはかり、その直径と時間との関係を求めたところ直線関係となった。防かび剤無添加の場合のコロニー成長線の傾きの 1/2 になる場合の防かび剤添加濃度を 50% 発かび阻害濃度とした。これらの結果を **Table-5** に示した。

また、コロニーの直径が 10 mm になるまでに要する時間を各試料についてプロットすると **Fig.-8** のようになった。

抗かび力試験において、これらの試料は顕著な効果を示した。特に C_{12} は 0.1 mM (4 mg/100 ml) の薄い濃度領域で、かびは全然コロニーを形成しなかった。

発かび時間と 50% 発かび阻害濃度の両方の抗かび力

Table-4 Minimum inhibitory concentrations into the growth of bacteria by the samples.

Sample	<i>Staph. aureus</i>				<i>Esch. coli</i>			
	24 h		48 h		24 h		48 h	
	mM	mg/100 ml	mM	mg/100 ml	mM	mg/100 ml	mM	mg/100 ml
PCP	0.1~0.3	3~8	0.1~0.3	3~8	0.3~0.5	8~13	>0.5	>13
C_{12}	0.1~0.3	4~11	0.1~0.3	4~11	0.1~0.3	4~11	0.3~0.5	11~20
C_{16}	0.01~0.05	0.4~2.0	0.01~0.05	0.4~2.0	0.01~0.05	0.4~2.0	0.01~0.05	0.4~2
C_{18}	0.05~0.1	2~5	0.1~0.3	5~14	0.1~0.3	5~14	0.1~0.3	5~14

Table-5 Concentration of 50% inhibitory growth of *Asp. oryzae*.

Sample	mM	Sample	mM
C_{12}	0.05	C_{18}	0.30
C_{16}	0.26	PCP	0.24

Fig.-8 Effect of concentration on growth retardation.

の尺度の両方とも C_{12} が最もすぐれ、ついで PCP, C_{16} とほぼ同じ程度の C_{18} の順に抗かび力が小となった。

3 結 論

以上の結果より、この型のカチオン系界面活性剤は、表面張力低下能、ぬれ力、分散力、乳化力、抗菌力、及び防かび力いずれもすぐれている万能型 (ただ1つの項目の可溶化力は悪い) の界面活性剤であることがわかった。

(昭和52年8月22日受理)

文 献

- 1) R.W. Bost, J.E. Everett, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1752 (1940)
- 2) O. Kamm, C.S. Marvel, "Organic Syntheses" Coll. Vol. 1, (1941) p. 27
- 3) G.G. Urguhart, "Organic Syntheses" Vol. 21, (1941)

- p. 36
- 4) R.L. Shriner, H.C. Struck, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2066 (1930)
 - 5) Beilsstein; E, II, **1**, 449
 - 6) 日本化学会編, “実験化学講座” **7**, 丸善 (1956) p. 11
 - 7) 田中正三郎 “電気化学実験法” 内田老鶴新社 (1970), p. 239
 - 8) 鮫島実三郎 “物理化学実験法” 裳華房 (1970), p. 239
 - 9) 芳崎徳蔵, 寺島治良, 工化, **55**, 350, (1952)
 - 10) 根来健二, 松山八郎, 大島敬治, 工化, **61**, 991 (1958)
 - 11) 三雲次郎, 浅原照三, 今井怡知朗 “石鹼, 界面活性剤” 日刊工業新聞社 (1962), p. 185
 - 12) 高橋越民, 難波義郎, 小池基生, 小林正雄 “界面活性剤ハンドブック” 工学図書 (1972) p. 96
 - 13) 檜崎英男, 東工試報, **56**, 365 (1961)
 - 14) 京大農芸化学教室, “農芸化学実験書” 産業図書 第2巻, (1969) p. 868
 - 15) 根来健二, 金谷富士雄, 岡 智, 下川友浩, 工化, **74**, 947 (1971)
 - 16) 高橋越民, 難波義郎, 小池基生, 小林正雄 “界面活性剤ハンドブック” 工学図書 (1972) p. 365
 - 17) 根来健二, 林 幸雄, 日化, **1976**, 1899
-

訂 正

次の誤りがありましたので訂正いたします。

Vol. 26, 717 (1977)

ページ	段	行	誤	正
717	左	12	2.82, 5.25	3.50, 5.25