特殊型界面活性剤の研究 (第8報)

カルバモイル基, カルボキシル基及びこれら両官能基を有する
テロマー型界面活性剤の合成とカルシウムイオン捕捉能について

山田 仁穂・池田 悟・正泉寺秀人

熊本大学工学部合成化学教室 (熊本市黒髪 2-39-1)

Studies on the Special Type Surfactants. VIII.

Preparation and Sequestering Ability for Ca^{2+} of the Telomer Type
Surfactants with Carbamoyl Group and/or Carboxyl Group

Kimiho YAMADA, Satoru IKEDA, and Hideto SHOSENJI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kumamoto University (2-39-1, Kurokami, Kumamoto)

Telomerizations of acrylamide (AAm) or acrylic acid (AAc) were carried out using 1-dodecanethiol (LsH) or 2-propanol (iPa) as a telogen and α, α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator to obtain the corresponding LsH-AAm telomers (LsCONH₂ series), LsH-AAc telomers (LsCOOH series), iPa-AAm telomers (iPa-CONH₂ series), or iPa-AAc telomers (iPa-COOH series). (Tables-1, 2, and 4). LsCONH₂ series were further treated with alkaline solutions to obtain the corresponding partially saponified ones (LsCONH₂-H series). (Table-3). These reactions proceeded smoothly, and the chemical structures of these telomers were determined by elementary analyses and IR spectra. (Table-6).

In the LsCONH₂ series (Ls 5.2 CONH₂~Ls 26.4 CONH₂) and the LsCOOH series (Ls 7.9 COOH~Ls 21.9 COOH) cmcs were related with the degrees of polymerization (n) by $\log \text{cmc} = 0.024n - 2.528$, and $\log \text{cmc} = 0.061n - 2.877$, respectively. (Table-7). The Ca^{2+} sequestration capacities of these samples had tendencies contrary to those of the Cu^{2+} masking capacities or CaCO_3 dispersion capacities. The LsCONH₂ series showed excellent capacities for Ca^{2+} sequestration. (Table-7). The addition of Ca^{2+} to the detergent solution containing Ls 16.4 CONH₂ or Ls 23.3 CONH₂ 23.5 H lowered the surface tension (γ), and increased the solubility of Orange OT. (Table-8).

1 緒 言

一分子中に数多くの官能基を有し, しかも構造既知のミセルを形成すると考えられるテロマー型界面活性剤は酵素モデル¹⁾, 分散剤²⁾あるいは金属イオン捕集剤³⁾として興味ある性能を有している。

本報では, 1-ドデカンチオール (LsH) をテロゲンとするアクリルアミド (AAm) あるいはアクリル酸 (AAc) のラジカルテロメリゼーションと, 生成した LsH-AAm 系 (Ls-CONH₂ 系), LsH-AAc 系 (Ls-COOH 系) テロマー及び LsCONH₂ 系テロマーの部分加水分解物 (Ls-CONH₂-H 系) について, カルシウムイオン捕捉能を, cmc, 銅イオンマスキング能及び炭酸カルシウム分散能と比較検討した。また, 短鎖の同形のテロマーを 2-プロパノール (iPa) をテロゲンとして合成し, 長鎖

の効果を調べた。

AAm と LsH とのラジカルテロメリゼーションについては山下ら⁴⁾によって報告されているが, 多くのテロゲンの一例として述べているに過ぎない。

2 実 験

2.1 試薬, 使用機器

前報に同じ^{2), 3)}。

2.2 測定方法

2.2.1 カルシウムイオン捕捉能

村田, 荒井らの方法⁵⁾に従って, 試料及び硫酸ドデシル=ナトリウム (SDS) をそれぞれ 0.1 wt% 含む水溶液 5 ml を試験管にとり, 30°C に保ちながら 10 min 間隔で塩化カルシウム水溶液 (炭酸カルシウム換算 0.1 wt%) を 2 滴ずつ滴下し, 濁り始めを肉眼で判定し終点とした。洗剤 (試料+SDS) 1 g に対する炭酸カルシウム量

注 1) 前報: 油化学, 28, 565 (1979)

(mg) でカルシウムイオン捕捉能を表示した。SDS の 0.1 wt% 水溶液は塩化カルシウム水溶液の一滴で白濁した。

2.2.2 銅イオンマスキング能

試料の 10^{-5} mol を 25 ml 蒸留水に溶解し、希水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調整しながら、 10^{-2} M 硝酸銅水溶液を滴下し、沈殿の生成を肉眼で判定し終点とした。ブランクとの差を試料 1 g 当たりの銅イオン mol 数に換算してマスキング能とした。

2.2.3 炭酸カルシウム分散力

前報²⁾に同じ。

2.3 合成

2.3.1 ラジカルテロメリゼーション

温度計、かきまぜ棒、還流冷却器及び窒素導入管をつけた四つ口フラスコに所定量の LsH と AAm あるいは AAc を溶媒のエタノール (EtOH) とともに入れ、窒素ガスを導入しながらかきまぜ、EtOH 還流温度に昇温し、次いで重合開始剤アゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) を加え、同温で 3 h かきまぜたのち室温まで冷却し、次いで LsH-AAm 系では EtOH 200 ml を加え生成した白沈を汙別し、さらに EtOH 1 l を用いて洗浄し減圧乾燥した。LsH-AAc 系では、EtOH を除去して残留物をエーテル 300 ml に入れ、生じた白沈を遠心分離し、さらにエーテル 200 ml で洗浄、遠心分離のち、生成物 (1) として乾燥した。洗浄エーテル溶液 500 ml をエバポレーターで濃縮し、濃縮物をヘキサン 300 ml で洗浄、遠心分離したのち乾燥し、生成物 (2)

とした。

iPa をテロゲンとする場合は EtOH を溶媒として用いる必要はなく、iPa-AAm 系では 82°C、6 h かきまぜたのち室温まで冷却し、生成した白沈を汙別、EtOH 500 ml で洗浄後乾燥した。iPa-AAc 系では、未反応 iPa と AAc を留去し、得られた無色透明または半透明固体をベンゼンで洗浄し乾燥した。

2.3.2 LsCONH₂ 系テロマーの部分加水分解

還流冷却器、温度計及びかきまぜ棒を取りつけた 200 ml 三つ口フラスコにテロマー 10 g と蒸留水 25 ml を入れ、85°C に昇温し、所定量の水酸化ナトリウムを溶かした水溶液 25 ml を加え、80°C で 1 h かきまぜた。次いで室温に冷却後、メタノール 500 ml を加えて生成した白沈を遠心分離し、取り出した白粉をメタノールでよく洗浄し、減圧乾燥した。

3 結果と考察

3.1 合成

3.1.1 LsCONH₂ 系及び iPa CONH₂ 系テロマーの合成とその部分加水分解

Table-1 に LsH を Table-2 に iPa をそれぞれテロゲンとする AAm のラジカルテロメリゼーションの条件と結果を示した。LsH をテロゲンとする場合、LsH は AAm を溶解し得ないので、EtOH を加え、それに AIBN を加えた。AIBN 添加により急激な発熱をみたので、冷却しながら激しくかきまぜた。LsH 量の少ない程注意を要した。iPa の場合は、iPa を大過剰に

Table-1 Telomerization of 1-dodecanethiol with acrylamide.

No.	LsH (g)	[LsH]/[AAm]	Yield		Product	
			(g)	(%)	<i>n</i>	Product sign
1	1.0	0.05	80.5	99.0	26.4	Ls 26.4 CONH ₂
2	20.3	0.10	72.2	79.0	20.6	Ls 20.6 CONH ₂
3	40.5	0.20	54.9	49.0	12.8	Ls 12.8 CONH ₂
4	60.8	0.30	56.0	42.5	5.2	Ls 5.2 CONH ₂
5	81.0	0.40	57.7	37.9	2.6	Ls 2.6 CONH ₂

LsH : 1-dodecanethiol; AAm : acrylamide 71.1 g; ethanol : 300 ml;

α, α' -azobis(isobutyronitrile), 0.711 g; 78.5°C, 3 h.

Yield% : {Yield(g)/(LsH+AAm)(g)} $\times$ 100

n : Degree of polymerization.

Table-2 Telomerization of 2-propanol with acrylamide.

No.	iPa (g)	AAm (g)	[iPa]/[AAm]	Yield		Product	
				(g)	(%)	<i>n</i>	Product sign
1	600	18.0	39.4	15.1	83.9	6.7	iPa 6.7 CONH ₂
2	601	20.3	35.0	17.1	84.2	16.8	iPa 16.8 CONH ₂
3	675	28.0	28.1	25.0	89.3	45.9	iPa 45.9 CONH ₂

iPa : 2-propanol; AIBN(g)/AAm(g) : 1%; 82°C, 6 h;

Yield% : {Yield(g)/AAm(g)} $\times$ 100

n : Degree of polymerization.

用いてその重合度を調整した。iPa 大過剰のため、激しい発熱は認められなかった。両者ともテロゲンのタキソゲンに対する比の増加とともに、重合度 n 及び収率は減少した。

これら合成物の IR スペクトルには、 2920cm^{-1} と 2850cm^{-1} に炭化水素アルカンの ν_{CH} が、 1450cm^{-1} に δ_{CH} が、さらに第一アミドの ν_{NH} が 3360cm^{-1} 、 3180cm^{-1} に、 ν_{CO} が 1660cm^{-1} に、また δ_{NH} が 1610cm^{-1} にそれぞれ認められた。LsCONH₂ 系のものは iPa CONH₂ 系のものより、 2920cm^{-1} と 2850cm^{-1} の ν_{CH} が強く現れ、長鎖アルキル基の存在を示した。以上の IR スペクトルと、合成物の C, N 元素分析値から **Table-6** に示す化学構造式を定め、それから算出した水素含有量 H' は実測値 H とかなりよく一致した。

次いで、これら合成テロマーの部分加水分解を試み

た。その条件と結果を **Table-3** に示した。この表で a はカルバモイル基 1 個に対する水酸化ナトリウムのモル数を示している。 a が 0.2 の場合、けん化度は 17% とほぼ定量的であるが、 a の増加とともにけん化度の計算値からのずれは増大し、2.0 で 66.3% を示した。収量はけん化度とともに増加した。これら部分加水分解物のけん化度は 1560cm^{-1} のカルボキシラートの IR 吸収と **Table-6** に示す元素分析値から定めた。

3・1・2 LsCOOH 系及び iPa-COOH 系テロマーの合成

LsH 及び iPa をテロゲンとする AAc のラジカルテロメリゼーションの条件とその結果を **Table-4** 及び **Table-5** にそれぞれ示した。AAc に対する LsH あるいは iPa のモル比増加は、AAm の場合同様に重合度 n 及び収率の減少が認められた。この系のテロマーの化

Table-3 Hydrolyses of telomers.

Sample (log)	NaOH (g)	H ₂ O (ml)	a	Yield (g)	H%	Product sign
Ls 13.3 CONH ₂	0.14	50	0.3	7	23.5	Ls 13.3 CONH ₂ 23.5 H
Ls 13.3 CONH ₂	0.23	50	0.5	10	41.5	Ls 13.3 CONH ₂ 41.5 H
Ls 26.4 CONH ₂	0.93	50	0.2	5.7	17.0	Ls 26.4 CONH ₂ 17 H
Ls 26.4 CONH ₂	9.27	50	2.0	10.7	66.3	Ls 26.4 CONH ₂ 66.3 H

80°C, 1 h; H%: hydrolysis %

a: NaOH mol/CONH₂ unit of telomer.

Table-4 Telomerization of 1-dodecanethiol with acrylic acid.

No.	LsH (g)	[LsH]/[AAc]	Yield		Product	
			(g)	(%)	n	Product sign
1	1.6	0.02	1) 25.4 2) 2.1	83.2 6.9	21.9 10.7	Ls 21.9 COOH Ls 10.7 COOH
2	4.2	0.05	1) 21.3 2) 6.9	64.5 20.9	14.5 7.9	Ls 14.5 COOH Ls 7.9 COOH
3	8.1	0.10	1) 6.3 2) 21.4	17.0 57.0	15.3 8.5	Ls 15.3 COOH Ls 8.5 COOH
4	24.3	0.30	2) 19.5	36.6	3.9	Ls 3.9 COOH
5	0.81	0.01	1) 28.6 2) 0.4	96.3 1.3	22.3 7.6	Ls 22.3 COOH Ls 7.6 COOH

AAc: acrylic acid 28.9 g; ethanol: 300 ml; AIBN: 0.289 g;

78°C, 3 h; Yield%: {Yield(g)}/(LsH+AAc)(g) × 100.

1) Insoluble in 500 ml of ether.

n : Degree of polymerization.

2) Soluble in 500 ml of ether.

Table-5 Telomerization of 2-propanol with acrylamide.

No.	AAc (g)	AIBN (g)	[iPa]/[AAc]	Yield		Product	
				(g)	(%)	n	Product sign
1	10	0.75	28.0	5.4	54	4.2	iPa 4.2 COOH
2	20	1.50	14.0	21.0	105	16.4	iPa 16.4 COOH

iPa: 300 ml; 82°C, 1 h; Yield%: Yield(g)/AAc(g) × 100

n : Degree of polymerization

Table-6 Elemental analyses and chemical structures.

Sample		C (%)	N (%)	H (%)	n (x)	z	Structure
Ls 26.4 CONH ₂	{ Found Calcd.	48.08 48.06	16.23 16.23	7.43 7.99	26.4	11.1	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-} \\ \left(\text{-CH}_2\text{-CH-} \right)_n\text{-H} \\ \\ \text{CONH}_2 \\ \cdot z \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Ls 20.6 CONH ₂	{ Found Calcd.	49.02 49.00	15.97 15.95	7.57 8.08	20.6	7.9	
Ls 12.8 CONH ₂	{ Found Calcd.	51.09 51.03	15.13 15.12	7.96 8.36	12.8	4.1	
Ls 5.2 CONH ₂	{ Found Calcd.	55.76 55.84	12.29 12.27	8.96 9.26	5.2	1.2	
iPa 6.7 CONH ₂	{ Found Calcd.	48.46 48.47	16.40 16.40	7.21 8.03	6.7	2.0	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C=C-} \left(\text{-CH}_2\text{-C-} \right)_n\text{-H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CONH}_2 \\ z \text{H}_2\text{O} \end{array}$
iPa 16.8 CONH ₂	{ Found Calcd.	46.81 46.83	17.81 17.19	7.05 7.73	16.8	6.4	
iPa 45.9 CONH ₂	{ Found Calcd.	45.81 45.79	17.43 17.43	6.72 7.62	45.9	20.4	
Ls 13.3 CONH ₂ 23.5 H	{ Found Calcd.	41.87 41.86	9.57 9.60	7.01 7.89	13.3 (3.1)	15.0	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-} \left(\text{-CH}_2\text{-CH-} \right)_{n-x} \\ \\ \text{CONH}_2 \\ \left(\text{-CH}_2\text{-CH-} \right)_x\text{-H} \cdot z \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{CO}_2\text{Na} \end{array}$
Ls 13.3 CONH ₂ 41.5 H	{ Found Calcd.	40.71 40.69	7.12 7.13	6.58 7.25	13.3 (5.5)	14.3	
Ls 26.4 CONH ₂ 17 H	{ Found Calcd.	41.62 41.62	11.68 11.66	6.70 7.63	26.4 (4.5)	24.9	
Ls 7.9 COOH	{ Found Calcd.	55.26 55.30	—	7.55 7.56	7.9	0.2	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-} \\ \left(\text{-CH}_2\text{-CH-} \right)_n\text{-H} \\ \\ \text{COOH} \\ \cdot z \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Ls 10.7 COOH	{ Found Calcd.	52.75 52.75	—	7.26 7.26	10.7	1.7	
Ls 14.5 COOH	{ Found Calcd.	51.43 51.44	—	6.97 6.97	14.5	2.7	
Ls 21.9 COOH	{ Found Calcd.	50.28 50.27	—	6.64 6.64	21.9	4.2	
iPa 4.2 COOH	{ Found Calcd.	51.11 51.14	—	6.85 6.89	4.2	0.2	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C=C-} \left(\text{-CH}_2\text{-CH-} \right)_n\text{-H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{COOH} \\ \cdot z \text{H}_2\text{O} \end{array}$
iPa 16.4 COOH	{ Found Calcd.	50.49 50.48	—	5.99 5.99	16.4	0	

 n : Degree of polymerization z : H₂O Content (mol) x : Numbers of sodium acrylate unit

Calcd : Calculated on the basis of the structures in the last column

学構造も, AAm 系テロマーの場合と同様に, IR スペクトルと Table-6 に示した元素分析値から定めた。ここで LsCOOH 系テロマー及び LsCONH₂ 系は何れも下記のように, その水溶液の cmc と重合度 n との間に一定の関係式が成立することから, その化学構造式は妥当なものと考えられる。

3.2 水溶液の界面化学的諸性質について

長鎖アルキル基を有する LsCONH₂ 系及び LsCOOH 系テロマーは, 何れもその重合度の小さいもの程 cmc は小さく, Ls 5.2 CONH₂ から Ls 26.4 CONH₂ の範囲のものでは $\log \text{cmc} = 0.024n - 2.528$, Ls 7.9 COOH から Ls 21.9 COOH の範囲では $\log \text{cmc} = 0.061n - 2.877$ の関係式が成立している。

村田, 荒井ら⁹⁾は SDS と試料をそれぞれ 0.1 wt% 含む水溶液に, 塩化カルシウム水溶液を白濁の生ずるまで滴下し, その滴下量をもってカルシウムイオン捕捉能とした。このような実験を行ってみると, Table-7 に

示しているように, カルシウムイオンを始め, 多くの金属イオンに不活性で, かつ炭酸カルシウム分散力も極めて弱い LsCONH₂ 系のテロマーが何れもトリポリリン酸ナトリウム (STPP) の 128 mg/g よりカルシウムイオン捕捉能が極めて高い。一方, 部分加水分解により活性化され銅イオンマスキング能及び炭酸カルシウム分散力を有するようになった LsCONH₂-H 系テロマーは, けん化度の大きいもの程カルシウムイオン捕捉能が低下している。また, アルキル鎖長の短い iPa CONH₂ 系テロマーはほとんどカルシウムイオン捕捉能及び銅イオンマスキング能を認めない。カルボキシル基のみを有する LsCOOH 系テロマーは, 重合度の増加とともに銅イオンマスキング能及び炭酸カルシウム分散力はやや増加しているが, カルシウムイオン捕捉能は減少し, $\log \text{cmc} = 0.061n - 2.877$ の式に当てはまらない高重合度の Ls 29.2 COOH になると逆にその捕捉能は増し, ポリアクリル酸ナトリウムは 140 と STPP 以上の値を示し

Table-7 Surface properties of samples.

No.	Sample	cmc wt% $\times 10^3$	γ 0.2 wt% dyn/cm	*1) Ca ²⁺ sequestration capacity	*2) Cu ²⁺ masking capacity	*3) CaCO ₃ dispersion capacity (%)
1	Ls 5.2 CONH ₂	4.2	41.7	—	0	3.4
2	Ls 12.8 CONH ₂	5.5	41.1	500<	"	—
3	Ls 16.4 CONH ₂	7.3	47.8	"	"	—
4	Ls 20.6 CONH ₂	9.2	43.3	"	"	—
5	Ls 26.4 CONH ₂	12.6	41.4	"	—	3.6
6	iPa 16.8 CONH ₂	—	65.5	0	0	—
7	iPa 45.9 CONH ₂	—	58.7	37	"	—
8	Ls 13.3 CONH ₂ 23.5 H	40.0	57.0	548	3.7	—
9	Ls 13.3 CONH ₂ 41.5 H	—	—	376	—	—
10	Ls 13.3 CONH ₂ 49 H	—	—	20	—	—
11	Ls 26.4 CONH ₂ 17 H	—	51.8	0	2.6	52.4
12	Ls 26.4 CONH ₂ 66.3 H	—	61.6	51.8	3.9	76.0
13	Ls 7.9 COOH	4.0	35.0	121	6.2	38.8
14	Ls 10.7 COOH	6.0	35.5	66	5.0	28.6
15	Ls 14.5 COOH	11.8	42.5	46	7.5	82.4
16	Ls 21.9 COOH	28.5	40.0	39	6.7	79.4
17	Ls 29.2 COOH	10.0	38.1	52	5.8	65.2
18	iPa 4.2 COOH	—	—	19	7.6	57.0
19	iPa 16.4 COOH	—	58.6	19	6.4	68.0
20	Poly(acrylamide) $n \approx 18,000$	—	—	0	∞	11.2
21	Na-Poly(acrylate) $n \approx 40,000$	—	—	140	5.0	1.4

*1) In mg of CaCO₃/g of detergent; at 30°C; the detergent is composed of SDS and sample (both 0.1 wt%).*2) In mol of Cu²⁺/g of sample; pH 7; the concentration of the sample is 4×10^{-4} M.*3) At 25°C; the concentration of the sample is 0.01 wt%. n : Degree of polymerization.

Table-8 Surface tension and solubilization of Orange OT.

CaCO ₃ mg/lg detergent*		0	12.5	25.0	62.5	125.0	250.0	500.0
No. detergent								
1. (Ls 16.4 CONH ₂ SDS)	γ (dyn/cm) -log T	41.1 0.26	33.5 0.29	33.1 0.37	31.6 0.52	31.2 0.74	31.2 0.89	31.2 0.96
2. (Ls 23.3 CONH ₂ 23.5 H SDS)	γ (dyn/cm) -log T	38.6 0.06	33.5 0.07	33.4 0.19	33.4 0.27	31.8 0.51	32.4 0.69	— —
3. (STPP SDS)	γ (dyn/cm) -log T	38.4 0.05	36.8 0.03	35.5 0.03	35.8 0.04	36.0 0.05	— —	— —

 γ : surface tension; -log T: optical density of dissolved Orange OT solution at 30°C.* Ca²⁺ concentration in the detergent solution containing SDS and sample (both 0.1 wt%).

た。

以上の実験結果から、SDS と混合ミセルを形成しやすい LsCONH₂ 系のテロマーは、SDS がカルシウムイオンと不溶性塩を生成しても、LsCONH₂-SDS の混合ミセルがこれら不溶性塩を可溶化するため白濁の生成をみないものと考えられる。それに対して、部分加水分解物の LsCONH₂-H 系、あるいはカルボキシル基のみを有する LsCOOH 系テロマーでは、けん化度あるいは重合度が増大すると、cmc からわかるように単独及び混合ミセル形成能が低下し、また、けん化度の大きいものはカルシウムイオンと不溶性塩を形成した場合、それ自身の水溶性も維持できなくなる。そのため、これらの系

はけん化度あるいは重合度の増加とともにカルシウムイオン捕捉能が低下するのであろう。同一物質でも cmc 以下の分散状態のときより cmc 以上のミセル生成状態では耐カルシウムイオン性は高くなる。例えば、SDS の 0.1 wt% 水溶液は塩化カルシウム水溶液 1 滴で白濁するが、0.2 wt% と SDS の cmc 以上にすると 12 滴で初めて白濁を生ずる。さらに興味あることには、SDS と試料の各 0.1 wt% を含む水溶液 5 ml に、種々の濃度の塩化カルシウム水溶液を 0.25 ml 添加した水溶液の表面張力及びオレンジ OT 可溶化能を測定⁶⁾した所、Table-8 に示すように、塩化カルシウム濃度の増加とともに、テロマー型の 2 者はその表面張力は低下し、オ

レンジ OT 可溶化量は増大した。すなわち STPP とは異なり、カルシウムイオンを捕捉することによって、その界面化学的性質がさらに活性になっている。このように、単にカルシウムイオン捕捉能と可溶化能という点からのみ洗剤ビルダーを考えると、今まで用いられていたカルシウムイオンとキレートする⁷⁾ようなものでなく、カルシウムイオンなどに不活性で、それ自身低濃度でミセル形成能を有し、かつ SDS と混合ミセルを形成するような化合物、例えば非イオン系界面活性剤であれば充分ということになる。また、このような考え方は水溶性金属酵素モデルにおける反応の場へ応用できる。これら洗剤ビルダーあるいは金属酵素モデルへの応用については順次報告したい。

本研究の実施にあたり協力していただいた中島敏博君に深謝します。また、研究費の一部は文部省科学研究助成金によるもので、ここに深謝の意を表します。

(昭和 54 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) 上岡竜一, 森 秀美, 米沢香一郎, 大津家 裕司, 山田仁穂, 日化, **1979**, 522
- 2) 山田仁穂, 森田 浩, 油化学, **22**, 790 (1973)
- 3) 山田仁穂, 木原卓二, 山口裕三, トラン・ディン・チュ, 油化学, **25**, 347 (1976); 小出善文, 安武宏幸, 山田仁穂, 油化学, **28**, 565 (1979)
- 4) 山下雄也, 津田鉄雄, 市川竜夫, 工化, **62**, 1274 (1959)
- 5) 村田守康, 荒井明彦, 日化, **1974**, 1724
- 6) 山田仁穂, 山崎 真, 油化学, **23**, 797 (1974)
- 7) 例えば, 萩野圭三, 染料と薬品, **20**, 358 (1975)