総 説

第 19 回日本油化学協会賞・論文賞

油化学関連化合物の合成並びに利用に
関する研究

岡 原 光 男

大阪大学工学部応用化学科 (吹田市山田丘 2-1)

Synthesis and Application of Compounds Related
to Oil Chemistry

Mitsuo OKAHARA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka)

昭和 31 年に大阪大学を卒業後、小森三郎教授の御指導のもとに糖類を親水基とする界面活性剤^{1)~7)}の合成を手がけて以来、30 年近くの間、主として長鎖脂肪族化合物及び関連化合物の反応、合成並びに利用研究に携わってきた。

この度はからずも日本油化学協会より名誉ある論文賞をいただくことになり、ご指導をいただいた小森先生、阿河利男先生、滋野吉広先生〔現大日本インキ(株)副社長〕に心からお礼を申し上げるとともに、研究室の同僚の方々、研究に関与された多くの方々のご協力に深く感謝の意を表する次第である。

以下に今回受賞の対象となった論文に基づいて油化学領域に関連した化合物の合成化学的研究の概要を述べさせていただきます。

1 界面活性剤の合成と利用に関する研究

1.1 長鎖半極性化合物

近年の界面活性剤の合成については、アミノ酸系の界面活性剤や含金属界面活性剤などを除いて、あまり新しい型の界面活性剤は見当たらない。

長鎖半極性化合物は、目新しいものの一つであるが、アミンイミド型のものについて、二、三の新しい型の半極性界面活性剤を合成しその性状をあきらかにした。すなわち、長鎖アルキルイソシアナートを 1,1-ジメチルヒドラジンと反応させて 1,1-ジメチル-4-長鎖アルキルセミカルバジドを合成し、これをヨウ化メチルと反応後、水酸化カリウム-アルコール溶液で処理して 1,1,1-トリメチルアミン-2-長鎖アルキルカルバモイルイミドを純粋に合成した。アミンカルバモイルイミドは広い pH 領域で良好な表面張力低下能を示し、クラフト点を持つが、曇り点現象は認められない⁸⁾。

次に非対称ジメチルヒドラジンに代わって、安価で入手しやすいヒドラジンヒドラートをを用いる新しい型のアシルアミンイミドの合成を試みた⁹⁾〔式 (1)〕。長鎖脂肪酸メチルと抱水ヒドラジン及びエチレンオキシドを 2-プロパノール中で低温で混合し、ついで封管中で 80°C、2 h 反応させることにより 1,1,1-トリス (2-ヒドロキシエチル) アミン-2-アシルイミドが最高 73% の収率で得られた。

また、これら新種のアミンイミドの各種菌類に対する抗菌性を明らかにした¹⁰⁾。

さらに、ヒドロキシル基が 1,2,3 のもの〔ジメチルヒドロキシエチル、メチルビス (ヒドロキシエチル) 及びトリス (ヒドロキシエチル)〕について表面活性及び溶液物性を調べ、これらが温度のみならず溶液濃度及び溶解後の時間によって特異な“にごり現象”を示すことを明らかにし、この現象は Negative center とヒドロキシル基の間のゆっくりした水和平衡及びプロトン化によって起こるものと推定した¹¹⁾。

また、アシルヒドラジンへのエチレンオキシドの付加の際に、これまでは $\text{RCONHNH}(\text{EO})_n\text{H}$ 型の生成物が得られるとされていたが、100~140°C での 2-プロパノール溶液中もしくは熔融状態の反応では 1,1-ビス (2-ヒドロキシエチル)-2-アルキロイルヒドラジンが高収率で得られることを認めた¹²⁾。

1.2 界面活性クラウンエーテル

環状オリゴオキシエチレン基であるクラウンエーテル環は一種の親水基であって、これに適当な疎水基を導入

することにより界面活性剤が得られる。このような化合物はクラウン環に基づくカチオンとの錯形成能と、界面活性の両機能をもつ新種の非イオン界面活性剤であって、通常の鎖状のものとの物性の差異に興味を持たれる。しかしながら一般にこのような化合物の合成は多段階を要し収率が悪いので、これらの界面物性についてはあまり検討されていない。著者らはこのようなクラウン化合物の簡便な一般合成法を開発し、多数の長鎖誘導体を合成してその界面物性を明らかにするとともに、通常の非イオン界面活性剤には見られない特異な機能を見いだした。

1・2・1 *N*-長鎖アルキルモノアザクラウンエーテル

オリゴエチレングリコールモノクロリドによる長鎖アルキルアミンもしくは長鎖アルキルエタノールアミンの逐次アルキル化によって、 $C_6 \sim C_{12}$ までの単一鎖長をもつオリゴオキシエチレンアルキルアミンを合成し、その分子内環化によって *N*-アルキルモノアザ 15-, 18-, 21-

クラウンエーテル (1) を純粋に合成した¹³⁾[式 (2)]。

性状を **Table-1** に示す。また界面物性を (**Table-2**) に示す。

$C_8 \sim C_{12}$ のアルキル基をもつモノアザクラウンエーテルは、オキシエチレン数 5~7 の範囲で 13~46°C の曇り点をもち、環の大きさ (酸素数) にほぼ直線的に変化した¹⁴⁾。またクラウン環の大きさと log cmc の間にも直線関係が認められた。

Table-1 Yields and physical properties of *N*-alkyl monoaza crown ethers.

Crown ether	R	Yield ^b (%)	bp (°C/mm Hg)	Refractive index (20°C)	Amine value (calcd.)	N% (calcd.)
	C_6H_{13}	75	150~153 0.01	1.4680	187.3(185.1)	4.70(4.62)
	C_8H_{17}	90	165~168 0.09	1.4680	171.9(169.5)	4.52(4.23)
	$C_{10}H_{21}$	82	203~205 0.10	1.4686	157.1(156.3)	3.82(3.90)
	$C_{12}H_{25}$	67	201~202 0.04	1.4688	146.7(145.0)	3.51(3.61)
	C_6H_{13}	58	170~173 0.01	1.4681	163.3(161.7)	4.10(4.03)
	C_8H_{17}	88	196~197 0.03	1.4682	151.2(149.6)	3.82(3.73)
	$C_{10}H_{21}$	70	205~206 0.03	1.4688	141.4(139.2)	3.52(3.47)
	$C_{12}H_{25}$	94	217~218 0.04	1.4688	132.0(130.2)	3.32(3.25)
	C_6H_{13}	79	202~204 0.03	1.4686	145.3(143.5)	3.97(3.58)
	C_8H_{17}	78	210~212 0.03	1.4686	135.3(133.9)	3.61(3.20)
	$C_{10}H_{21}$	61	220~228 0.06	1.4689	126.8(125.5)	3.50(3.13)

^aSatisfactory elemental analyses were obtained for all compounds.

^bBased on oxyethylated alkylamine.

Table-2 Properties of *N*-alkylmonoaza crown ethers¹⁵⁾.

Monoaza crown ethers R	Cloud poin, (°C)	Interfacial properties at 20°C				
		cmc $M \times 10^4$	$C_{n=20}$ $M \times 10^4$	γ cmc $N/m \times 10^8$	A $nm^2 \times 10^2$	$-ΔG$ kJ/mol
15-crown-5						
C_8H_{17}	23.0(77.0)	8.6(26)	1.1(4.2)	34.0(38.5)	47(44)	19.8(14.1)
$C_{10}H_{21}$ ²	17.5(72.0)	4.5(14)	0.56(1.8)	34.0(36.2)	46(46)	20.9(17.1)
$C_{12}H_{25}$ ²	13.0(68.0)	2.2(3.0)	0.31(0.67)	32.5(37.5)	48(44)	21.8(21.7)
18-crown-6						
C_8H_{17}	33.5(>100)	19(48)	1.5(7.9)	34.0(36.5)	53(47)	19.4(13.4)
$C_{10}H_{21}$	30.0(89.0)	8.0(20)	0.68(4.2)	34.0(36.5)	53(45)	20.7(15.0)
$C_{12}H_{25}$	27.0(78.0)	3.8(5.2)	0.31(0.70)	33.0(35.5)	54(47)	22.0(19.2)
21-crown-7						
C_8H_{17}	45.5(>100)	41(52)	3.0(6.2)	35.0(35.4)	58(51)	19.9(13.2)
$C_{10}H_{21}$	42.5(91.5)	13(22)	0.89(3.4)	35.0(37.2)	60(51)	21.3(14.8)
$C_{12}H_{25}$	41.0(88.0)	6.0(9.5)	0.50(1.3)	34.6(36.7)	57(50)	21.9(17.4)

1) The data of the corresponding polyoxyethylenatedalkylamines are shown in the parentheses

2) The surface tensions of *N*-decyl and *N*-dodecylmonoaza 15-crown-5 were measured at 10°C

$\log \text{cmc} = a + bR$ ($R = \text{EO}$ 数)

湿潤力は 18-クラウン誘導体で C_{10} が最良であり、起泡性は C_{12} が比較的よいが C_{10} は低泡性であった。

1・2・2 長鎖アルキルクラウンエーテル

もう一つの典型的なクラウンエーテルである長鎖アルキルクラウンエーテル (2) は *N*-アルキルモノアザクラウンエーテルと同様に、ヒドロキシル基をもたず剛性の環構造の親水基から成るが、アミノ基をもたないでアンモニウムカチオンを生成しない完全な非イオン界面活性剤である。これらはオレフィンのハロアルコキシル化¹⁵⁾ (式 3) または長鎖エポキシドのオリゴエチレングリコールによる開環生成物の分子内環化¹⁶⁾ [式 (4)] によって簡便に合成しうる。

$\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ をもつ 15~21 クラウン誘導体の曇り点, cmc その他の界面諸物性値を **Table 3** に示す¹⁷⁾。

曇り点はアルキル置換オリゴエチレングリコール (3) に比較してはるかに低く 15-クラウンでは C_{12} のアルキル基をもつものは 0°C 以下であったが、オキシエチレン基数の多い 18, 21 クラウン誘導体ではドデシル誘導体でも常温で 1% まで水に完全に溶解した。クラウン環の親水性がアザクラウン環より低いことはアミノ基のより強い水和作用に基づいて説明される。cmc については対応する鎖状化合物と比較して

約 1/2 に低下し、モノアザクラウンに比べてもかなり小さくなる。表面吸着占有面積は、クラウンエーテル誘導体に対応する二鎖型鎖状誘導体よりも剛性が高いためにより大きな *A* 値を示し、環構造の特性が示されている。またこれらのアルキルクラウンエーテルの錯形成能についても報告した¹⁵⁾。

1・2・3 塩存在下の界面活性クラウン化合物の擬カチオン性

カチオンが水中でポリオキシエチレン鎖のエーテル酸素と相互作用して、塩溶現象を示すことが報告されているが、この効果は特殊な水構造破壊型アニオンの塩の場

Table 3 Interfacial properties of alkyl crown ethers (I) and corresponding open chain compounds (III) at 20°C ¹⁾

Compound	R	<i>m</i>	cmc $\text{M} \times 10^4$	γ cmc $\text{N/m} \times 10^3$	<i>A</i> $\text{nm}^2 \times 10^2$	$-\Delta G$ kJ/mol
I C_8O 15 C	C_8H_{17}	2	25.0 ² (8.6)	34.9 ² (34.0)	53 ² (47)	19.6 ² (19.8)
C_9O 18 C	C_9H_{17}	3	17.5 (19.0)	32.9 (34.0)	55 (53)	19.1 (18.6)
C_{10}O 18 C	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	3	3.3 (8.0)	33.0 (34.0)	56 (53)	25.5 (20.7)
C_{11}O 18 C	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	3	0.21 ² (3.8)	34.7 ² (33.0)	56 ² (54)	33.3 ² (22.0)
C_{15}O 21 C	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	4	3.5 (13.0)	33.0 (35.6)	63 (60)	28.0 (21.3)
C_{12}O 21 C	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	4	0.23 (6.0)	34.6 (34.6)	64 (57)	34.9 (21.9)
III C_{10}O 18 H	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}$	3	6.6 (20.0)	34.8 (36.5)	52 (45)	23.7 (15.0)
C_{10}O 21 H	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	4	8.0 (22.0)	36.4 (37.2)	58 (51)	24.4 (14.5)
C_{12}O 21 H	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	4	0.5 (9.5)	38.2 (36.7)	58 (50)	30.0 (17.4)

1) Data in the parentheses are of corresponding aza compounds

2) measured at 10°C

Table 4 Salt Effects on cloud point (CP) of crown compounds and comparable open-chain ethylene oxide derivatives*.

Sample	Blank	NO_3^-				Cl^-				
		Na^+	K^+	$1/2 \text{Ca}^{2+}$	$1/2 \text{Mg}^{2+}$	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
C_8N 15 C	23.0	33.0	25.0	29.0	26.5	22.5	31.0	24.0	18.0	17.0
C_8N 18 C	33.5	44.5	50.5	46.0	53.0	31.5	41.5	60.5	46.5	36.5
C_8N 21 C	45.5	46.0	54.0	48.0	49.0	42.0	39.0	50.0	52.5	49.5
C_{10}N 21 C	42.5	43.5	50.5	45.5	50.5	39.0	36.0	47.0	48.5	46.0
C_8N 15 H**	77.0	73.0	70.5	79.0	80.0	67.5	59.5	59.0	59.0	59.0
C_8O 15 C	13.0	29.0	<0	31.0	16.5	12.5	26.5	20.0	17.0	13.0
C_8O 18 C	28.5	45.0	65.0	39.0	31.0	26.0	41.0	71.5	55.0	40.0
C_8O 18 H**	89.0	77.5	76.5	82.0	82.0	73.0	66.5	66.5	66.5	67.0

* $^\circ\text{C}$, sample 1%, electrolyte 1 or 0.5 M

** Open-chain polyoxyethylene derivatives

図-1 *N*-アルキルモノアザクラウンエーテル及びアルキルアミンエチレンオキシド付加物の曇り点に及ぼす塩効果

合に限られている。本研究では一般の非イオン界面活性剤に対して塩析効果を示すアルカリ金属塩化物が界面活性クラウンエーテルとの錯形成によってその曇り点を選択的に上昇させることを見いだした^{18), 19)}。

すなわち Table-4 に硝酸塩、塩酸塩添加後の曇り点を、塩を加えない場合と比較して示したが、モノアザクラウン誘導体について 図-1 に示した。

この結果、曇り点に及ぼすカチオンの影響はきわめて顕著かつ選択的であって、15-クラウンに対しては Na⁺、18-クラウンに対しては K⁺、21-クラウンに対しては Rb⁺ がそれぞれもっとも著しく曇り点を上昇させることが認められた¹⁸⁾。これは鎖状物ではどのカチオンも同様に ΔCP を低下させることと比べれば明らかに異なった挙動であり、クラウン化合物が水中でも添加塩のカチオンと強く錯形成して擬カチオン性クラウンエーテルを生じ、親水性が向上するものと解釈される [式 (5)]。

なおこの際のアニオンの効果についても調べた結果、

の順序であって一般の非イオン界面活性剤の場合のように完全には Hofmeister 系列には従わない。なお曇り点

の変化は非常に敏感であるので、これらのクラウン化合物の水中での錯形成能の尺度となりうる。

一方、塩添加はカチオンとクラウン環径の適合性に従って同様に cmc, *r*cmc の選択的上昇をもたらすが、塩濃度が高くなりすぎると逆に塩析効果が作用して再び低下する²⁰⁾。また起泡性、湿潤性は塩添加によって低下し親水性の増大を裏付ける。

さらにヒドロキシル基をもたない特殊な環構造親水基の親水性評価のためフェノール指数法、転相温度法 (PTT) により effective HLB 及び塩添加によるその変化の評価を試みた²¹⁾。この結果ドデシルクラウン化合物の 18-クラウン-6 環、モノアザ 18-クラウン-6 環はそれぞれオリゴオキシエチレンドデシルエーテルのオキシエチレン 4 モル及び 4.5 モル付加物とほぼ同程度の親水性をもつと結論された。

1.2.4 長鎖アルキルクラウン化合物の抗菌性

C₁₈~C₁₂ の *N*-アルキルモノアザクラウンエーテル²²⁾ 及び C₆~C₁₂ のアルキルクラウンエーテル²³⁾ について各種微生物に対する抗菌作用を調べた。*N*-アルキル誘導体はグラム陽性菌に対して強い抗菌作用を示したが、グラム陰性菌、真菌に対する作用はやや低かった。一方、アルキルクラウンエーテル類はグラム陽性菌、かび、酵母に対し顕著な抗菌作用を示し、とくにデシル 18-クラウン-6 は真菌に対し他の C, H, O からなる脂肪酸、アルコール、モノグリセリドなどに比べてはるかに強力な作用をもつことが明らかにされた。

また最近アルコキシメチル-12-クラウン-4 の各種菌類に対する抗菌作用についても報告した²⁴⁾。

1.2.5 その他の界面活性クラウンエーテルの合成と物性

アルキルオキシクラウンエーテル (4)²⁵⁾、*N*-[ω-長鎖アルキルオリゴ(オキシエチレン)]モノアザクラウンエーテル (5)¹⁹⁾ をそれぞれ合成し、界面物性及び金属カチオンとの錯形成能を検討した。

その他単一鎖長をもつ *N*-アルキルポリオキシエチレンアミン類を種々合成し、界面物性に及ぼす親水基構造効果をクラウンエーテル親水基との関連において論じた^{26), 27)}。

1.3 その他の界面活性長鎖誘導体

2-オクタノールとエチレンオキシドの酸性触媒存在下

の反応を行い、触媒と反応速度、モル分布の関連を明らかにした²⁸⁾。

またアルキル尿素 *N*-メチルスルホン酸ナトリウム²⁹⁾、長鎖アルコールと無水フタル酸、無水マレイン酸からの半エステル塩³⁰⁾、オキシエチル化アルコールのマレイン酸モノエステル塩³¹⁾などいくつかの長鎖化合物を合成してそれらの界面物性を調べた。

2 長鎖脂肪族アミンの塩素化及び *N*-ハロ化化合物に関する研究

アミノ基をもつ化合物は次亜塩素酸ナトリウム、*t*-ブチルハイポクロライトなどで処理すると *N*-ハロ化合物が生成することがわかっており、活性ハロゲンによる興味ある反応が多数報告されている。ここでは主として長鎖アミン、長鎖スルホンアミドなどの塩素化と生成ハロ化合物の新しい反応について述べる。

2.1 塩酸中での長鎖脂肪族アミンの塩素化

アミン塩酸塩を塩酸中光の存在下に塩素化を行うと、希塩酸中ではアミノ基の水素の塩素置換によってアルキル *N*-クロロアミンが得られるのに対し、濃塩酸中の反応では *N*-クロロ化が起こらずアルキル鎖の塩素化が起こることを見いだした^{32), 33)}。なお、境界濃度付近では両者の混合物が生成する〔式 (6)〕。

このような系では、1) 塩素と水の反応による次亜塩素酸の生成、2) 光による塩素原子の生成、3) *N*-クロロアミンによる塩酸の酸化 (Cl_2 の生成) などが起こると考えられるが、塩酸高濃度条件下では塩素原子によるラジカル的な C-塩素化が、低濃度では次亜塩素酸による *N*-塩素化が優先するものと思われる。

ドデシルアミン、ヘキサデシルアミンの C-塩素化では 4 原子程度までの塩素化が可能であり、塩酸塩の形で黄色粉末として得られた。これらは未置換のアミンに比べて水溶性はるかにすぐれており、1~2 原子置換生成物は表面張力低下能、起泡性も良好であった³³⁾。

次にヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミンなど中鎖のアミンから得られる α -クロロアルキルアミンについて塩素置換位置の検討を行った^{34), 35)}。これらをアルカリと反応させると環化しやすい位置 (δ -、 ϵ -位) に塩素をもつものは容易に環化して環状アミン (ピロリジン、ピペリジンなど) を生成する。塩素化ヘキシル、オクチル及びノニルアミンについての環状アミン収率はそれぞれ 50~53%, 22~24%, 19~21% であった。塩素化ヘキシルアミンより得られる環状アミンについてさらに詳細に検討した結果、2-エチルピロリジン、2-メチルピペリジンがそれぞれ 26%, 27% 生成していることを認めた。一方、2-ないし、6-までの α -クロロヘキシ

ルアミンの各標品を純粋に合成し、塩素化ヘキシルアミンの GLC ピークをそれぞれ同定、定量した。生成物中には α 、 β -置換体はほとんどなく、3-クロロヘキシルアミン 19%, 4-クロロ体 37%, 5-クロロ体 41%, 6-クロロ体 3% の混合物であって塩素原子による各位置の水素の引き抜きに対する相対反応性は

$\alpha : \beta : \gamma : \delta : \epsilon : \omega = 0 : 0 : 0.48 : 0.86 : 1.00 : 0.05$ と計算された。この結果は $-\text{NH}_2$ 基の強い電子吸引性のため親電子的塩素原子の α 、 β -位への攻撃が妨げられ、 ω -位も第一級水素のために引き抜かれ難いものと考ええると解釈がつく³⁵⁾。

また第三アミンについても同様に塩酸溶液中で塩素化を行い、生成塩素化アミンを第四アンモニウム塩として異性体組成を調べた結果、 ϵ -位 (すなわち $\omega-1$ 位) の反応性が第一アミンに比べて高いことを見いだした³⁶⁾。

酸溶液中での脂肪族化合物の塩素化は、他の研究者らによって 1960 年代後半より活発に行われているが、著者らの研究はアミンについてそのさきがけをなしたものである。なおここで得られた長鎖アミンの塩素化物は、酸溶媒中の鋼板の防食添加剤として有効であることが認められた^{37), 38)}。

2.2 *N*-ハロスルホンアミドの反応

2.2.1 *N*-ハロスルホンアミドの反応

N-クロロ-*N*-*t*-ブチルアルカンスルホンアミドはベンゼン中、光または熱により容易に転位して相当する γ -及び δ -クロロアルカン異性体を与えることが見いだされた^{39), 40)}。この反応においては塩素原子及びスルホンアミドラジカルによる水素引き抜きが考えられる。しかし、ブタンスルホンアミドで δ 位クロロ化物がかなり生成していること、溶媒和によって塩素原子の反応性が抑制される酸中 (H_2SO_4 -AcOH) での反応⁴¹⁾及び *N*-ブromo-*N*-*t*-ブチルアルカンスルホンアミドの反応⁴²⁾で、 γ -ハロゲン化物の生成が増加することから、主としてスルホンアミドラジカルの分子内水素引き抜きによるものと結論した〔式 (7)〕。

生成したハロアルカンスルホンアミド類は、アルカリで処理することによって容易に環化して、サルタムを生ずることを認めた⁴³⁾。

一方、*N*-クロロ-*N*-メチルエタンスルホンアミドの 1-ヘキセンへの光照射下の付加反応では、反マルコウニコフ型の付加生成物 *N*-メチル-*N*-(β -クロロヘキシル)エタンスルホンアミドを与えた⁴³⁾。これに対し *N*, *N*-ジクロロエタンスルホンアミドの 1-ヘキセンへの付加は複雑で、室内散光下では二種の 1:1 付加物 (マルコウニコフ及び反マルコウニコフ型) を生じるのに対し、光照射下では反マルコウニコフ付加物のみが得られ、条件によってイオンの付加が起こることを認めた⁴⁴⁾。なお両異性体ともアルカリ処理によって同一のアジリジ

ン、2-アルキル-N-エタンスルホニルアジリジンを生成した。

なお N-ブrom誘導体のヘキセンへの付加物 N-メチル-N-(β-ブromoヘキシル) アルカンスルホンアミドを THF 中、 -70°C でブチルリチウムで処理すると SO_2 のα-位カルバニオンの分子内ブrom置換により 2-ブチル-1-アルキル-N-メチルプロパンサルタムが好収率で得られた⁴⁵⁾。

2.2.2 N-ハロホスホアミデートの反応⁴⁶⁾

新しい型の擬ハロゲン化合物である N-クロロホスホアミデートのベンゼン中での光分解で得られた異性体組成は、光塩素化生成物の組成とほとんど変わらず、N-ラジカル関与の確証が得られない。しかしながら、塩素原子の捕そく剤として知られるジクロロエチレン(DCE)もしくは2,4,6-トリメチルピリジン(TMP)存在下、アルキルメチル N-クロロ N-t-ブチルホスホアミデートの光分解では、メチルプロピル体の場合を除き α-クロロアルキル異性体が主として生成した。このような位置撰択的な転位は N-ホスホアミデートラジカルが-O-P-N結合に基づく特異な七員環遷移状態をとって分子内水素引き抜きを行うためと推測された[式(8)]。

3 環状、非環状ポリオキシエチレン化合物に関する研究

3.1 クラウン化合物の合成と利用

一般にクラウン化合物は多段階の反応を経て合成され、低収率のため高価で入手し難い、クラウン化合物の用途拡大のために一般的な合成法を検討した。

3.1.1 未置換クラウンエーテル類の一段合成

ジオキサン、THFなどの溶媒中に粉末状水酸化アルカリを懸濁させ、オリゴエチレングリコールと適当なアレンもしくはアルカンスルホニルクロリドを等モル含んだジオキサン(THFほか)溶液をゆっくりと滴加することにより、未置換クラウンエーテルが高収率(～95%)

で得られることを見いだした^{47), 48)} [式 (9)]。

トリエチレングリコールからは 18-クラウン-6, テトラエチレングリコールからは 12-クラウン-4 と 24-クラウン-8, ペンタエチレングリコール以上のものからはそれぞれ相当するクラウンエーテルが得られる。なお, この際他の条件を同一にして温度の影響を調べた結果, 60°C 前後が最適であった⁴⁹⁾。

なお, 一分子内にヒドロキシル基と脱離基 (*in situ* 生成) をもつ化合物の分子内環化によるこのような合成法は, アルキル置換クラウンエーテル¹⁶⁾, *N*-アルキルモノアザクラウンエーテル⁵⁰⁾, チアクラウンエーテル⁵¹⁾, ポリメチルクラウンエーテル⁵²⁾, 未置換モノアザクラウンエーテル⁵³⁾などの合成にも応用しうる。

また, ジエタノールアミンを *t*-ブチルアルコール中金属ナトリウムと処理し, オリゴエチレングリコールジトシレートもしくはジクロリドをゆっくりと添加することにより, 未置換モノアザクラウンエーテルが 35~60% の収率で得られた⁵⁴⁾。この方法は原料が入手しやすくアミノ基の保護, 脱保護を要しないため 簡便である [式 (10)]。

なお, ポリアザクラウンエーテルも同様の方法で合成しうる^{55), 56)}。

3・1・2 モノエステル型クラウンエーテルの合成

オリゴエチレングリコールモノカルボン酸に同様の分子内環化反応を応用して, モノエステル型のクラウンエーテルが得られる^{57), 58)} [式 (11)]。

さらにこの反応を改良し, オリゴエチレングリコールモノカルボン酸メチルエステルを炭酸ナトリウム, カリウムと加熱することによりアレンスルホニルクロリドを用いずに 60~77% の高収率で目的物を得た⁵⁹⁾。

またアルキル置換体及び対称ジエステルクラウン化合物なども同様に合成した⁵⁸⁾。

3・1・3 プロモアルコキシ化反応を経るクラウン化合物の合成

オレフィンにハロゲン化剤の存在下アルコールを反応させることにより, ハロゲンとアルコキシ基をもつ化合物を合成する方法は古くから知られている。われわれはこの反応をクラウンエーテル合成の中間体である ω-ハロオリゴエチレングリコールの合成に応用した。すなわち 1-アルケンに NBS の存在下 オリゴエチレングリコールを反応させた後, 付加生成物をアルカリで脱 HBr することによって, アルキル置換クラウンエーテルが得られた⁶⁰⁾ [式 (3)]。

この方法をさらに改変して, オリゴエチレングリコールモノメタリルエーテルの分子内ハロアルコキシ化⁶¹⁾により, *gem*-プロモメチルメチルクラウンエーテルを得た [式 (12)]。

またオリゴエチレングリコールジメタリルエーテルにこの方法を適用して二つのジプロモメチル基をもつクラウンエーテルを合成し⁶²⁾, さらにこれらを高いカチオン選択性をもつ新規クリプタンドへ誘導した⁶³⁾ [式 (13)]。

さらにハロアルコキシ化反応を利用するアルキルチアクラウンエーテルの合成も報告した⁶⁴⁾。

3・1・4 官能基をもつクラウン化合物の合成

ヒドロキシル基をもつクラウン化合物の一般合成法として, ベンジルオキシもしくはアリルオキシメチルオリゴエチレングリコールの分子内環化^{16), 65)}, 3-ベンジルオキシ-1,2-プロパンジオールとオリゴエチレングリコールジクロリドの反応⁶⁶⁾, オリゴエチレングリコールとエピクロロヒドリンとの反応⁶⁷⁾, オリゴエチレングリコールジグリシジルエーテルと第一アミンの反応⁶⁸⁾などいくつかの新しい反応を報告した。また, 3-アミノ-1,2-

プロパンジオールまたはアミノメチルオリゴエチレングリコールからアミノメチル基をもつクラウンエーテルを合成した⁶⁹⁾ [式 (14)] ほか、オリゴエチレングリコールジグリシジルエーテルから出発して環外に二つのアミノ基をもつクラウンエーテルを得た⁷⁰⁾。これらの官能基をもつクラウンエーテル類はさらに修飾が可能であって中間体として有用と考えられる。

その他シアナミドとオリゴエチレングリコールジトシレート、ジクロリドの反応による *N*-シアノモノアザクラウンエーテルの合成⁷¹⁾、アミド型クラウンエーテルの合成⁷²⁾などを報告した。

3.1.5 クラウンエーテルの物性と利用

ヒドロキシメチル-12-クラウン-4をラウリルメチルマロン酸と反応させて得たビス 12-クラウン-4 (8) がナトリウムカチオンに対してきわめて高い選択親和性を持ち⁷³⁾、ナトリウム選択電極として尿、血清中のマイクロ分析に役立つことを認めた⁷⁴⁾。

またクラウンエーテル類の相間移動触媒としての効果に及ぼす親油性置換基の大きさ、形状の寄与を解明した⁷⁵⁾。またメチル、ブロメチルクラウンエーテル⁶¹⁾から側鎖にエーテル酸素をもつ多数の“リアートエーテル” (9) を合成して、カチオンとの錯形成に及ぼす *gem*-メチル基の顕著な効果を明らかにし、その理由を解明した^{76), 77)}。また側鎖にキノリノオキシメチル基を導入することによって 15-クラウン-環にこれまでの最高の錯形成能を付与しうること認めた⁷⁸⁾。

またモノアザクラウンエーテルに *N*-オキシエチレン

鎖を導入することにより、その錯形成能が著しく向上することを見だし⁷⁹⁾、長鎖アルキル鎖をもつこの型のクラウンエーテル (10) が液膜を通してのアルカリ金属カチオンの選択的能動輸送担体として有効であることを明らかにした⁸⁰⁾。一方同様の proton-assisted 能動輸送系において、側鎖に第一アミノ基を有するクラウンエーテル (11) が、新しいイオノフォアとしてきわめて選択的に K^+ を輸送することを見だし、その機構を解明した⁸¹⁾。

3.2 非環状ポリオキシエチレン化合物の合成と利用

クラウンエーテル類に比べ錯形成選択性は劣るが安価で入手しやすい鎖状ポリオキシエチレン化合物 (POE, グライム) について 錯形成能を溶媒抽出⁸²⁾ 及び $^1\text{H-NMR}$ で検討し⁸³⁾、錯体を単離して^{84), 85)} X線解析を行った⁸⁶⁾。またオリゴ (オキシエチレン) 誘導体の金属イオン捕そく及ぼすオキシエチレン単位数と末端基効果を明らかにした⁸⁷⁾ほか、これら POE 自身及び POE を担持させた樹脂の二、三の反応における相間移動触媒効果を検討した^{88)~90)}。

以上、油化学関連の精密化学の発展をめざして長鎖化合物の合成、反応及び利用について検討した結果をまとめた。

研究途上において示唆をうけた研究も多く、当然引用すべき文献も多々あるが、膨大な紙数を費やすことを考慮してここでは私自身の研究の紹介のみに限らせていただいた。おのおのの研究の背景についてはそれぞれの報告をご参照いただければ幸いである。

(昭和 60 年 7 月 9 日受理)

文 献

- 1) 小森三郎, 岡原光男, 新杉 英, 工化, **62**, 220 (1959)
- 2) S. Komori, M. Okahara, K. Okamoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 468 (1960)
- 3) 小森三郎, 岡原光男, 岡本謙三, 工化, **63**, 600 (1960)
- 4) 岡原光男, 近藤和男, 小森三郎, 工化, **64**, 177 (1961)
- 5) 岡原光男, 小森三郎, 新杉 英, 工化, **66**, 222 (1963)
- 6) 岡原光男, 後藤純吾, 小森三郎, 工化, **66**, 948 (1963)
- 7) 岡原光男, 西野健一, 小森三郎, 油化学, **15**, 155 (1966)
- 8) 池田 功, 平田信人, 小森三郎, 岡原光男, 日化, **1975**, 135
- 9) I. Ikeda, T. Katsura, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 537 (1976)
- 10) J.J. Kabara, R. Vrabie, I. Ikeda, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 316 (1977)
- 11) I. Ikeda, T. Katsura, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 293 (1978)
- 12) I. Ikeda, T. Katsura, M. Okahara, *Yuki Kagaku*, **29**, 686 (1980)
- 13) P.L. Kuo, M. Miki, I. Ikeda, M. Okahara, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 227 (1980)

- 14) P.L. Kuo, I. Ikeda, M. Okahara, *Tenside Deterg.*, **19**, 4 (1982)
- 15) T. Mizuno, Y. Nakatsuji, S. Yanagida, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 481 (1980)
- 16) I. Ikeda, S. Yamamura, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **45**, 5355 (1980)
- 17) P.L. Kuo, I. Ikeda, M. Okahara, *Tenside Deterg.*, **19**, 204 (1982)
- 18) M. Okahara, P.L. Kuo, S. Yamamura, I. Ikeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 586
- 19) 益山新樹, 郭 炳林, 池田 功, 岡原光男, 日化, **1983**, 249
- 20) P.L. Kuo, K. Tsuchiya, I. Ikeda, M. Okahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 463 (1983)
- 21) P.L. Kuo, I. Ikeda, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3356 (1982)
- 22) 加藤信行, 池田 功, 岡原光男, 芝崎 勲, 防菌防黴誌, **8**, 415 (1980)
- 23) 加藤信行, 池田 功, 岡原光男, 芝崎 勲, 防菌防黴誌, **8**, 532 (1980)
- 24) 加藤信行, 柳田祥三, 池田 功, 岡原光男, 芝崎 勲, 防菌防黴誌, **13**, 19 (1985)
- 25) I. Ikeda, H. Emura, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1612 (1984)
- 26) I. Ikeda, A. Itoh, P.L. Kuo, M. Okahara, *Tenside Deterg.*, **21**, 252 (1984)
- 27) I. Ikeda, P.L. Kuo, K. Tsuchiya, M. Okahara, *Tenside Deterg.*, **21**, 255 (1984)
- 28) 小森三郎, 岡原光男, 大城芳樹, 牧 宏久, 工化, **68**, 2096 (1965)
- 29) 小森三郎, 岡原光男, 伊藤信治, 工化, **66**, 693 (1963)
- 30) 池田 功, 川向 幾, 岡原光男, 小森三郎, 日化, **1976**, 261
- 31) 柳田祥三, 島田泰典, 池田 功, 松島健児, 岡原光男, 油化学, **26**, 283 (1977)
- 32) 小森三郎, 岡原光男, 原田保正, 工化, **66**, 1850 (1963)
- 33) 小森三郎, 岡原光男, 大亦宏和, 工化, **67**, 327 (1964)
- 34) 岡原光男, 柳田祥三, 小森三郎, 工化, **69**, 2281 (1966)
- 35) M. Okahara, S. Yanagida, S. Komori, *Tech. Reports of the Osaka Univ.*, **11**, 205 (1967)
- 36) 岡原光男, 新沢政之, 三木正貴, 柳田祥三, 油化学, **25**, 409 (1976)
- 37) 田村英雄, 松田好晴, 衣畑良則, 岡原光男, 小森三郎, 工化, **73**, 438 (1970)
- 38) Y. Matsuda, Y. Kinuhata, M. Okahara, S. Komori, H. Tamura, *Corrosion Science*, **10**, 179 (1970)
- 39) M. Okahara, T. Ohashi, S. Komori, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1629
- 40) M. Okahara, T. Ohashi, S. Komori, *J. Org. Chem.*, **33**, 3066 (1968)
- 41) T. Ohashi, S. Takeda, M. Okahara, S. Komori, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **44**, 771 (1971)
- 42) T. Ohashi, M. Okahara, S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1141 (1971)
- 43) T. Ohashi, M. Sugie, M. Okahara, S. Komori, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4195
- 44) T. Ohashi, M. Sugie, M. Okahara, S. Komori, *Tetrahedron*, **25**, 5349 (1969)
- 45) M. Kobayashi, M. Okahara, S. Komori, T. Agawa, *Synthesis*, **1973**, 667
- 46) M. Okahara, K. Ozawa, T. Yaginuma, M. Miki, I. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **42**, 617 (1977)
- 47) P.L. Kuo, M. Miki, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 504
- 48) P.L. Kuo, N. Kawamura, M. Miki, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1689 (1980)
- 49) N. Kawamura, M. Miki, I. Ikeda, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 535
- 50) P.L. Kuo, M. Miki, I. Ikeda, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4273
- 51) Y. Nakatsuji, Y. Watanabe, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 627 (1982)
- 52) I. Ikeda, S. Yamamura, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3341 (1982)
- 53) H. Maeda, S. Furuyoshi, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Tetrahedron*, **38**, 3359 (1982)
- 54) H. Maeda, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 471
- 55) H. Maeda, S. Furuyoshi, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **47**, 5167 (1982)
- 56) H. Maeda, S. Furuyoshi, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3073 (1983)
- 57) K. Matsushima, N. Kawamura, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3445
- 58) K. Matsushima, N. Kawamura, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2181 (1982)
- 59) Y. Nakatsuji, N. Kawamura, M. Okahara, K. Matsushima, *Synthesis*, **1981**, 42
- 60) M. Okahara, M. Miki, S. Yanagida, I. Ikeda, K. Matsushima, *Synthesis*, **1977**, 854
- 61) T. Nakamura, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 219
- 62) Y. Nakatsuji, T. Mori, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2171 (1984)
- 63) Y. Nakatsuji, T. Mori, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1045
- 64) Y. Nakatsuji, T. Mizuno, M. Okahara, *J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 733 (1982)
- 65) I. Ikeda, H. Emura, M. Okahara, *Synthesis*, **1984**, 73
- 66) T. Miyazaki, S. Yanagida, A. Itoh, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2005 (1982)
- 67) I. Ikeda, T. Katayama, K. Tsuchiya, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2473 (1983)
- 68) T. Kikui, H. Maeda, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Synthesis*, **1984**, 74
- 69) H. Maeda, T. Kikui, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **47**, 5167 (1982)
- 70) H. Maeda, T. Kikui, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Synthesis*, **1983**, 185
- 71) H. Maeda, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4105 (1981)
- 72) Y. Nakatsuji, H. Kobayashi, M. Okahara, *Chem. Lett.*, **1982**, 1207
- 73) I. Ikeda, T. Katayama, M. Okahara, T. Shono, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3615 (1981)
- 74) T. Shono, M. Okahara, I. Ikeda, K. Kimura, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 99 (1982)
- 75) I. Ikeda, H. Emura, S. Yamamura, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **47**, 5150 (1982)
- 76) Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, D.M. Di-shong, G.W. Gokel, *J. Org. Chem.*, **48**, 1237 (1983)
- 77) Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, D.M. Di-shong, G.W. Gokel, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1351

- (1982)
- 78) Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, *Chem. Lett.*, **1982**, 1207
- 79) A. Masuyama, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4665 (1981)
- 80) K. Matsushima, H. Kobayashi, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Chem. Lett.*, **1983**, 701
- 81) Y. Nakatsuji, H. Kobayashi, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 800
- 82) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1386 (1977)
- 83) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1294 (1978)
- 84) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3111 (1978)
- 85) H. Fujita, S. Yanagida, M. Okahara, *Anal. Chem.*, **52**, 869 (1980)
- 86) H. Ohmoto, Y. Kai, N. Yasuoka, [N. Kasai, S. Yanagida, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1209 (1979)
- 87) 柳田祥三, 佃 一訓, 吉田公俊, 岡原光男, 日化, **1983**, 243
- 88) S. Yanagida, Y. Noji, M. Okahara, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2893
- 89) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *Yukagaku*, **28**, 14 (1979)
- 90) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, **44**, 1099 (1979)

書 評

「表面の科学」 理論・実験・触媒科学への応用

田 丸 謙 二 編

A 5 判 380 ページ
定価 5,500 円
学会出版センター発行

電子産業を中心とする固体表面を利用した技術の最近の進歩はまったく目覚ましい。表面状態の研究においても超真空技術や電子技術の進歩により表面層の組成や状態を直接に知ることができるようになった。このように固体表面科学は日進月歩の発展を遂げているが、その結果、略字で示されることの多い様々な測定法が数多く出現し、専門家でなければ何のことも理解できず、固体表面科学は勉強したいがとっつきにくいという感じを与えている。ここに紹介するこの本は触媒科学を中心とする固体表面科学の最近の進歩を 30 名の執筆者が総論的にまとめたものである。特に最近の表面状態測定法は本書の半分以上のページを費し、ていねいに解説されている。内容の概略を示すと、まず、平衡における固体表面の最近の理論、及び、表面における動的過程の理論、次に、いろいろな測定法として、① 低速電子線回折 (LEED) 及び反射高速電子線回折 (RHEED), ② 光電子分光 (PES, UPS, XPS), オージェ電子分光 (AES), 非弾性電子トンネル分光 (IETS), ③ 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) と表面広域 X 線吸収微細構造 (SEXAFS), ④ 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS), ⑤ ペニングイオン化電子分光 (PIES), ⑥ 赤外分光法及びラマン法 (FT-IR, IR-RAS), ⑦ 透過型及び走査型電子顕微鏡, (CTEM, SEM), 光電子放射電子顕微鏡, ⑧ イオン散乱分光法 (ISS), Rutherford 散乱分光法, ⑨ 分子線を用いる方法, ⑩ アトムプローブ質量分析器, (AP), 電界放射顕微鏡 (FEM), 電界イオン顕微鏡 (FIM), ⑪ 電子スピン共鳴 (ESR), 核磁気共鳴 (NMR), ⑫ 昇温脱離 (TD), 昇温反応 (TPR) 及び熱分析 (TA) 等をわかりやすく解説している。また最後に、固体表面の特性として、化学吸着、触媒反応の起こり方、トレーサーを用いる方法、金属酸化物上での光触媒反応、固体触媒表面のデザイン、金属粒子の粒径制御と触媒作用、複合酸化物触媒というように触媒反応を中心にまとめられている。

以上のように本書は内容が豊かで触媒科学あるいはより広く固体表面を研究しようとするものにとって役立つものと考えられる。

(岩橋横夫)