報 文

有 機 ビ ル ダ ー (第 21 報)^{注 1)}

メチルグルコシド骨格を有するポリカルボン酸

松 村 秀 一*・山中由紀子*・野 本 薫**

* 慶応義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)

** 川研ファインケミカル株式会社 (〒356 川崎市今福中台 2835)

Organic Builders. XXI.

Polycarboxylates Derived from Methyl Glucoside

Shūichi MATSUMURA*, Yukiko YAMANAKA*, and Kaoru NOMOTO**

* Faculty of Science and Technology, Keio University (3-14-1 Hiyoshi, Kōhoku-ku, Yokohama-shi)

** Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. (2835, Imafukunakadai, Kawagoe-shi)

New type polycarboxylates containing either ether linkages or ether and hydroxyl groups were prepared by the reaction of methyl α -D-glucopyranoside with ethyl diazoacetate (acetate-type) or diethyl diazomalonate (malonate-type), or by the air oxidation of ethoxylated methyl α -D-glucopyranoside with 5% platinum catalyst on carbon (acetate-type). Their building performance in detergents, sequestration capacity for Ca(II), dispersion capacity for MnO₂ and biodegradabilities were determined and compared in these respects with sodium tripolyphosphate (STPP), disodium 3-oxapentanedioate (ODA) and trisodium citrate (CA). O-carboxymethylated methyl α -D-glucopyranoside was found to have better detergency building performance than that of ODA, but was slightly inferior to that of STPP. Malonate-type ether polycarboxylate showed building performance far superior to that of the corresponding acetate type ether polycarboxylates. Of the acetate-type builders tested in this report, tribasic acid was the most effective. These polycarboxylates derived from methyl α -D-glucopyranoside were found to be biodegradable under aerobic conditions. Binary mixtures of zeolite with these polycarboxylates showed synergistic properties in detergency powers.

1 緒 言

D-グルコースに少量の塩化水素を含む無水メタノールを作用させることにより、一連のメチルグルコシドが得られる。メチルグルコシドはグルコースの1位のヒドロキシル基がメトキシル基で置換されたものであり、反応条件によってメチル α -D-グルコピラノシドをはじめメチル α -D-グルコフラノシドなど種々のメチルグルコシドが生成する。

中でもメチル α -D-グルコピラノシドは天然物由来の安全でかつ安価な工業原料として注目されており、又その分子構造より種々の分野での今後の発展が予想される。メチル α -D-グルコピラノシドの工業的用途について検討を行った例はまだ見られないが、関連するものとしては、長鎖アルキルグルコシドのエトキシル化物を増

粘剤として検討した例¹⁾や長鎖アルキルチオグルコシドを非イオン界面活性剤として検討を行った例などが見られる^{2),3)}。

また、多価アルコールのカルボキシメチル化物（エーテル結合を含む酢酸型多塩基酸）については種々のものが検討されており、すぐれたビルダー性能を示すものも多数報告されている^{4),5)}。

本報では、標準試料としてメチル α -D-グルコピラノシドの各種 O-カルボキシメチル化物をジアゾ酢酸エチルを用いて系統的に合成し、さらにメチル α -D-グルコピラノシドのエチレンオキシド (EO) 付加体の接触酸化によるカルボキシル化について検討を行った。又、それらについてカルシウムイオン封鎖力、二酸化マンガン分散力、洗浄力、生分解性について検討を行った。またさらにマロン酸型のものをジアゾマロン酸ジエチルを用いて合成し、比較検討を行った。

注 1) 前報：油化学, 35, 937 (1986)

2 実験及び実験結果

2-1 試料及び分析

メチル α -D-グルコピラノシド (1) は市販品を乳鉢にて粉末とし、真空デシケーター中 70°C で 6 h 乾燥したものを合成に用いた。D-ソルビトール (SOL) は市販品 (和光純薬工業 KK 試薬特級) をそのまま用いた。ジアゾ酢酸エチルは Gattermann らの方法⁶⁾に従って、グリシンエチルエステル塩酸塩に亜硝酸ナトリウムを作用させることにより得た。ジアゾマロン酸ジエチルは Regitz の方法⁷⁾により α -トールエンシルホニルクロリドとナトリウムアジドより α -トールエンシルホニルアジドを合成し、ついでこれをマロン酸ジエチルと反応させることにより得た。3-オキサペンタン二酸二ナトリウム (ODA) は市販の 3-オキサペンタン二酸 (和光純薬工業 KK 試薬特級) を常法により水酸化ナトリウム水溶液で二ナトリウム塩とし、その水溶液をエタノールに加えナトリウム塩を沈殿させる再沈殿法による精製を繰り返すことにより得た。その他の試薬及び溶媒は市販品をそのまま又は常法により精製して用いた。酸化触媒としては 5% Pt-炭素 (川研ファインケミカル KK) を用いた。HPLC による分析は、旭化成工業 KK, Asahipak GS-320 カラムを用い、水溶媒系で、検出器には示差屈折計を用いて行った。

2-2 化合物の合成

2-2-1 標準試料の合成

1) 四塩基酸の合成

かくはん機、還流冷却器及びシリンジキャップを付したジアゾ酢酸注入口を有する三つ口フラスコに (1) 5.0 g (0.0257 mol) と銅粉末 1.0 g をはかり取り、油浴にて 90°C に加熱し、激しくかくはんしながら、ジアゾ酢酸エチル 14 g (0.128 mol) を注射器を用いてシリンジキャップを通してゆっくり滴下した。なお、還流冷却器の先端よりゴム管をガスメーターに接続し、反応により発生した窒素ガス量を測定した結果、計算値と一致した。滴下終了後、

吸引により銅粉末触媒を汙別、得られた淡褐色シロップをクロロホルム-酢酸エチル (10 : 1 vol/vol) を展開溶媒とし、シリカゲル (ワコーゲル C-200) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、収率 62.6% にてシロップ状に (2) を得た。TLC 及び HPLC により単一成分であることを確認した。

元素分析, 実験値: C, 51.84%; H, 7.88%,

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_{14}$ としての計算値: C, 51.30%; H, 7.06%.

n_D^{20} 1.4607, IR (cm^{-1}): 1735, 1310, 1210 ($-\text{COO}-$)

ついで得られた (2) を 1.1 倍当量の水酸化ナトリウムを溶解した水-エタノール (1 : 4 vol/vol) に溶解し、4 h 加熱還流を行った。ついでこれを大量のエタノールに投入し、析出するナトリウム塩を汙別乾燥し、ほぼ理論量の四ナトリウム塩 (3) を得た。IR (cm^{-1}): 1600 ($-\text{COONa}$)

2) 三塩基酸の合成

トリチル体 (4) の合成は、(1) 2.0 g, トリチルクロリド (TrCl) 3.1 g 及びピリジン 10 mL をはかりとり、室温で 2 h かくはん反応を行いヘキサン:クロロホルム (95 : 5 vol/vol) 溶液より再結晶を繰り返すことにより精製を行い (4) を収率 45% で得た (mp 145.5~150.0°C)。ついで 1) と同様に 1.2 倍当量のジアゾ酢酸エチルを作用させる事により (5) を収率 27% で得た。ついで 10 倍量の 75% 酢酸と室温で 2 h かくはんする事により脱トリチル体 (6) を収率 72% で得た。元

素分析, 実験値: C, 50.18%; H, 7.22%, $C_{19}H_{32}O_{12}$ としての計算値: C, 50.43%; H, 7.13%. IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 1735, 1220 ($-COONa$). ついで (1) と同様にして相当する三ナトリウム塩 (7) を得た. IR (cm^{-1}): 1600 ($-COONa$). また同様にして (5) より (7)-Tr を得た. IR (cm^{-1}): 3100~2950, 1600 (arom), 1600 ($-COONa$).

3) 二塩基酸の合成

ベンジリデン体 (8) の合成は, 塩化亜鉛 198 g (1.13 倍 mol) に (1) 250 g (1.29 mol) 及びベンズアルデヒド 750 mL よりなる混合溶液を加え室温にて 18 h かくはんした. ついで反応液を冷水 4 L 中に注加し, これにヘキサン 350 mL を加え, 1 h かくはんした後, 吸引濾過を行った. 粗結晶を冷水, ヘキサンにて洗浄し, 白色結晶 (8) を得た. mp 169.4~169.8°C, 文献値⁹⁾ 167.5~168.5°C.

ついで (1) と同様にして 1.2 倍当量のジアゾ酢酸エチルを作用させる事により (9) を得た.

ついで (9) と 10 倍量の 75% ジクロロ酢酸水溶液とを 0°C, 1 h かくはん反応させることにより脱ベンジリデンを行い, さらに展開溶媒としてクロロホルム-酢酸エチル 1:1 vol/vol を用い, シリカゲル (ワコーゲル C-200) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し収率 41% で (10) を得た.

元素分析, 実験値: C, 49.00%; H, 7.00%, $C_{15}H_{26}O_{10}$ としての計算値: C, 49.18%; H, 7.10%. IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 1750,

1220 ($-COO-$).

ついで (1) と同様にして相当する二ナトリウム塩 (11) を得た. 同様にして (9) より (11)-Bz を得た. IR (cm^{-1}): 1600, 1320 (arom), 1600 ($-COONa$).

4) 八塩基酸 (マロン酸型) の合成

(12) は (1) 1.7 g (0.0084 mol) に (1) と同様にしてジアゾマロン酸ジエチル 6.8 g (0.037 mol) を 90°C にて作用させ, 得られた淡褐色シロップをクロロホルム-酢酸エチルを展開溶媒とし, シリカゲル (C-200) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し (12) を収率 50% で得た. 元素分析, 実験値: C, 50.64%; H, 6.48%, $C_{35}H_{54}O_{21}$ としての計算値: C, 50.85%; H, 6.58%. IR (cm^{-1}): 1735, 1230 ($-COO-$). ついで (1) と同様にして, 相当する八ナトリウム塩 (13) を得た. IR (cm^{-1}): 1600 ($-COONa$).

2・2・2 EO 付加体の合成

かくはん装置を付したステンレス製オートクレーブにメチル α -D-グルコピラノシド (1) 又は D-ソルビトール (SOL) 10 g, 粉末水酸化ナトリウム 0.1 g 及びエチレンオキシドをは

かりとりアルゴン雰囲気中 80°C, 7 h かくはん反応を行った。反応終了後氷酢酸で中和し減圧乾燥を行い, EO 付加体 Mg_nEO 又は SOL_nEO を淡褐色シロップ状に得た。EO 付加モル数は付加反応前後の重量増加より決定した。

2・2・3 EO 付加体の接触酸化

かくはん子を有する丸底反応容器に EO 付加体 1.0 g, 水 4 mL 及び 5%-Pt 炭素担体触媒をはかりとり, かくはんしながら 80°C で酸素を 120 mL/min 吹き込み酸化を行った。反応終了後触媒を濾別, 水を留去する事によりほぼ無色シロップ状に酸化物 Mg_nEO-NV 又は SOL_nEO-NV を得た。なお HPLC により反応経過を追跡し, 反応終了時においては中和価 (NV) を滴定法により求め, HPLC より未反応の EO 付加体と酸化体の存在比率より転化率を求め, さらに IR によりその構造の確認を行った。酸化条件, 転化率及び NV 測定の結果を **Table-2** に示す。2・2・1 と同様にして相当するナトリウム塩にして試験に供した。

2・3 物性値の測定

2・3・1 カルシウムイオン封鎖力

文献記載の方法⁹⁾によりカルシウムイオン電極 (Orion Research model 93-20) を用いて, 30°C, pH=9.0 イオン強度 $\mu=0.08$ (KCl) にて測定を行い, 試料 100 g によって封鎖されるカルシウムイオンの g 数で示した。

2・3・2 二酸化マンガ分散力

文献記載の方法⁹⁾により, 0.05% 試料ビルダー水溶液 100 mL 中に懸濁する二酸化マンガンの mg 数により分散力を表した。

2・4 洗浄力試験

洗浄力評価法は前報¹⁰⁾と同様にして行った。すなわち, 木綿人工汚染布を以下の洗浄条件で洗浄し, 汚染前原布及び洗浄前後の布の反射率を測定し, 下記計算式により洗浄力を算出した。

洗浄条件

洗浄装置: Terg-O-Tometer

洗剤濃度: 0.12%

洗浄温度: 25°C

洗浄時間: 10 min

浴 比: 30 倍

使用水: 3°DH 水道水

すすぎ温度: 25°C

すすぎ時間: 5 min

洗剤組成

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20%

試料ビルダー 25%

二号ケイ酸ナトリウム 5%

炭酸ナトリウム (無水物) 3%

カルボキシメチルセルロース 0.5%

硫酸ナトリウム (無水物) 46.5%

洗浄効率(%)=

$$\frac{\text{洗浄後の布の反射率}-\text{洗浄前の布の反射率}}{\text{原布の反射率}-\text{洗浄前の布の反射率}} \times 100$$

洗浄力は, トリポリリン酸ナトリウム (STPP) を 10, ODA を 0 とした時の相対値で示した。

2・5 生分解試験

生化学的酸素消費量 (BOD_5) は JIS K 0102 に従って, 試料溶液を希釈水で希釈し, 20°C で 5 日静置した時消費される溶存酸素の量から求め, 試料 1 g 当たり消費された酸素の mg 数 (mgO/g) で示した。

理論的酸素消費量 (ThOD) は, 試料が完全に酸化された時に消費される酸素の mg 数 (mgO/g) を計算により求めた。

生分解率 (%) は $BOD_5/\text{ThOD} \times 100$ により求めた。

3 考 察

1) 標準試料について: **Table-1** に洗浄力, カルシウムイオン封鎖力, 二酸化マンガ分散力及び生分解試験の結果を示した。(1) にカルボキシメトキシル基を導入することにより, 洗浄力, カルシウムイオン封鎖力及び二酸化マンガ分散力の増加がみられた。酢酸型につ

Table-1 Detergency, sequestration capacity, dispersion capacity, and biodegradability.

Compound	Detergency	Sequestration capacity (g Ca/100 g builder) $\mu=0.08$ pH=9.0	Dispersion capacity mg of MnO_2 /100 mL of 0.05% soln.	Biodegradability		
				ThOD (mg O/g)	BOD_5 (mg O/g)	BOD_5/ThOD (%)
(1)	—	0	0.8			
(3)	-1.5	3.5	125.1	778	209	26.8
(7)	2.3	3.0	87.7	829	204	24.6
(7)-Tr	-0.5	2.1	37.7	1,598	76	4.8
(11)	1.1	3.0	111.4	859	116	13.6
(11)-Bz	-0.9	1.8	13.9	1,234	119	9.6
(13)	4.4	6.3	151.6	763	110	14.4
STPP	10	15.2	250			
ODA	0	10.4	0			
Trisodium citrate	0.2	10.8	164			

Table-2 Oxidation of MGnEO/SOLnEO, detergency and biodegradability of oxidation products.

Run No.	Substrate* MGnEO/SOLnEO		Oxidation condition		Conv. (%)	NV	Code of oxidation product	Detergency	BOD ₅ (mg O/g)
	MG/SOL	n	Catalyst** (wt%)	Time (h)					
01	MG	3.0	2.0	48 120	99 100	203.8 214.3	MG3.0EO-203 MG3.0EO-214	-2.0 -3.1	253.2
02	MG	4.1	2.0	72 96	100 100	233.7 268.2	MG4.1EO-234 MG4.1EO-268	-6.2 -2.2	
03	MG	4.9	2.5	30 71 120 143	97 100 100 100	108.3 306.5 307.0 337.9	MG4.9EO-108 MG4.9EO-307 MG4.9EO-307 MG4.9EO-338	-5.6 -3.6 -1.6 -1.5	
04	MG	7.9	2.0	64 160	98 100	212.0 298.0	MG7.9EO-212 MG7.9EO-298	-2.6 -1.6	182.1
05	MG	7.9	2.5	95	100	290.3	MG7.9EO-290	0.6	
06	MG	9.5	2.0	47 71 167	99 100 100	279.6 348.1 339.7	MG9.5EO-280 MG9.5EO-348 MG9.5EO-340	-6.6 -4.9 -3.5	
07	MG	20.6	2.0	72 96 120	100 100 100	203.7 214.2 230.8	MG20.6EO-204 MG20.6EO-214 MG20.6EO-231	-3.3 -3.6 -0.1	28.3
08	SOL	8.9	2.0	15 49 75	66 98 100	83.0 126.5 326.1	SOL8.9EO-83 SOL8.9EO-127 SOL8.9EO-326	-2.2	
09	SOL	8.9	1.0	24 72	88 100	158.8 260.1	SOL8.9EO-159 SOL8.9EO-260	-2.8	109.9
10	SOL	10.9	2.0	40	100	234.1	SOL10.9EO-234	-5.3	
11	SOL	10.9	2.0	30 50 120	53 97 100	53.7 264.7 341.1	SOL10.9EO-54 SOL10.9EO-265 SOL10.9EO-341	-6.7 -2.2 -1.7	

* MG : Methyl α -D-glucopyranoside

SOL : D-sorbitol

n : Average number of oxyethylene units (EO)

** wt% : based on the amount of Pt

いては、洗浄力は、三塩基酸 (7) > 二塩基酸 (11) > 四塩基酸 (3) の順になり、三塩基酸が最もすぐれ、従来の低分子量ポリカルボン酸の結果とも一致した⁴⁾。遊離のヒドロキシル基の影響を検討する目的で保護基を有するものについて測定を行ったのが (7)-Tr と (11)-Bz である。いずれも相当する保護基を有しないものに比べて、洗浄力、カルシウムイオン封鎖力共に若干劣った。これは次に示す様に保護基の分子量が大きいために相対的に NV が大きく低下したためと考えられ、本実験のみからは、遊離のヒドロキシル基の影響ははっきりとは認められなかった。

化合物	NV
(3)	5 2 7
(7)	4 5 7
(7)-Tr	2 7 6
(11)	3 6 2
(11)-Bz	2 9 2
(13)	9 4 7

一分子当たりのカルボキシル基含量を多くする目的で合成したマロン酸型化合物 (13) は洗浄力及びカルシウムイオン封鎖力共に検討を行った化合物の中では最もすぐれた結果を示した。いずれにしても酢酸型のものでは

は、洗浄力は ODA やクエン酸と同等か若干上回る程度であることが認められた。NV で示せば、450 付近で最大値が認められた。生分解性については、保護基を有するトリチル体やベンジリデン体のものは生分解性に劣ったが、それ以外のものについてはある程度の生分解性が認められた。これらのものについてはくん養した汚泥を用いることにより生分解性の向上が期待できるものと思われる。

2) EO 付加体酸化物について：工業的に可能な方法として (1) に直接に EO を付加させ、エトキシル体を得、これを酸化させて (1) のカルボキシメトキシル化合物を得る方法を試みた。結果の一部を Table-2 に示した。(1) に対する EO 付加モル数を 3.0~20.6 mol まで変化させて行った。EO 付加体を HPLC で分析を行った結果 EO 付加モル数 4.9~20.6 mol のものでは未反応の (1) はいずれも 2% 以下であった。2,3,4,6 位のヒドロキシル基に対する EO の付加モル数の分布は本報では決定されていないので、単に (1) に対する全 EO 付加モル数で表示した。酸化は 5% Pt-炭素触媒を用いて 80°C 水溶液で行い、時間ごとにサンプリングを行い NV 及び洗浄力の測定を行った。この酸化条件で

は酸化の進行に比較的時間を要し、NV 341 のものが最高で、標準試料で最高の洗浄力を示した NV 450 付近のものは得られていない。検討を行った NV 90-340 の酸化体の洗浄力は同様の NV を有する標準試料についての結果ともほぼ一致しており、ODA やクエン酸三ナトリウムのそれと同等か若干劣った。しかし、NV が低いものでは洗浄力は一般に劣っていた。生分解性に関しては、平均 EO 付加モル数が 4~8 mol 程度の酸化体は比較的すぐれた値を示したが、EO 付加モル数が多くなるにつれ BOD₅ の低下が認められた。これは (1) に対する EO 付加モル数が多くなるにつれ、生分解性に比較劣る EO 鎖が長くなることが考えられ、このために BOD₅ が低下したものと考えられる。(1) に相当する開環体について比較検討するために、D-ソルビトル (SOL) を類似体として選び、その EO 付加体についても検討を行った。Table-2 に示したように SOL 酸化体の洗浄力は (1) のそれとはっきりした差異は認められなかった。

3) 合成ゼオライトとの二成分系ビルダーについて：現在市販の無リン洗剤にはメーカーによってかなり違うようであるがゼオライトが 20% 程度含有されているものが多いようである。そこで合成を行った水溶性ビルダーと合成ゼオライトの混合物について洗浄試験を行った。洗剤配合組成は同一で、試料ビルダーとして合成を行った水溶性ビルダーと合成ゼオライトの合計を 25% とし、その比率を変えて試験を行った。その結果を Fig.-1 に示した。これより洗浄力に関して言えば、ゼオライトと水溶性ビルダーを 1:1 (wt) で配合したとき各ビルダー単独の場合よりもすぐれた洗浄力を示し、相乗効果が認められた。特に、単独で用いた時最もすぐれた効果の認められた三塩基酸である (7) をゼオライ

Fig.-1 Detergency of binary mixture of organic builder and zeolite (wt/wt).

トと 1:1 (wt) で配合することにより、すぐれた洗浄力が認められた。

本研究を行うにあたり御指導いただきました 廣徳義塾大学阿部芳郎名誉教授に感謝申し上げます。

(昭和 61 年 6 月 26 日受理)

文 献

- 1) J. Kinney, *US Pat.*, 4,450,090 (1984)
- 2) S. Saito, T. Tsuchiya, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 503 (1985)
- 3) S. Shimamoto, S. Saito, T. Tsuchiya, *J. Biochem. (Tokyo)*, **97**, 1807 (1985)
- 4) 松村秀一, 油化学, **29**, 728 (1980)
- 5) H.C. Kemper, R.J. Martens, J.R. Nooi, C.E. Stubbs, *Tenside*, **12**, 47 (1975)
- 6) L. Gattermann, H. Wieland, "Die Praxis des Organischen Chemikers", Walter de Gruyter & Co., Berlin (1954)
- 7) M. Regitz, *Ber.*, **99**, 3128 (1966)
- 8) M.E. Evans, *Carbohydr. Res.*, **21**, 473 (1972)
- 9) 阿部芳郎, 松村秀一, 鈴木練太郎, 三浦健司, 酒井 要, 油化学, **33**, 211 (1984)
- 10) 阿部芳郎, 松村秀一, 高橋 淳, 油化学, **35**, 167 (1986)

国際油脂情報

☆ マレーシア、パーム油の輸出税を低減

マレーシアのパーム油輸出税は 1986 年年初以来急激に変わってきた。パーム油の輸出税は年初 50 米ドルであったが、現在 5 ドルになっている。パーム油処理製品は免税となった。1986 年初めには 1 次処理パーム油は約 5 ドルの輸出税がかけられ、2 次処理パーム油 (中和された後、脱色されたパーム油またはパームオレイン、ステアリン) には 4 ドル、中和、脱色、脱臭パーム油には 3 ドルの輸出税がかけられていた。最終製品は無税であった。

"Singapore Cocktails", つまりより安価な分別油脂の輸出、およびマレーシア国外でそれらを再配合する場合には免税の対象から除外される。米農務省の役人によれば物理的精製パーム油よりもアルカリ精製パーム油の方が有利な市場になっている。マレーシア政府はパーム油処理業者が製品油脂を実際にかかるコスト以下の価格で販売できるよう、その差額相当のクレジットを与えることを認めているという。

(INFO 1986 年 11 月号, 吉富和彦)