報 文

フルオロアルキル基含有アリル-, ジアリル-
アンモニウム=クロリドオリゴマー類の合成と界面特性沢田 英夫^{*1}・丹葉 敬一^{*1}・川瀬 徳三^{*2}・馬場 昌範^{*3}・早川 由夫^{*4}^{*1} 奈良工業高等専門学校化学工学科 (〒639-11 大和郡山市矢田町)^{*2} 大阪市立大学生活科学部 (〒558 大阪市住吉区杉本)^{*3} 鹿児島大学医学部 (〒890 鹿児島市桜ヶ丘)^{*4} 名古屋工業技術研究所 (〒462 名古屋市北区平手町)Synthesis and Surface Properties of Fluoroalkylated Allyl-
and Diallyl-ammonium Chloride OligomersHideo SAWADA^{*1}, Kei-ichi TANBA^{*1}, Tokuzo KAWASE^{*2},Masanori BABA^{*3}, and Yoshio HAYAKAWA^{*4}^{*1} Department of Chemistry, Nara National College of Technology
(22 Yata, Yamatokoriyama-shi, Nara-ken, 〒639-11)^{*2} Faculty of Human Life Science, Osaka City University
(Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, 〒558)^{*3} Faculty of Medicine, Kagoshima University
(Sakuragaoka, Kagoshima-shi, 〒890)^{*4} National Industrial Research Institute of Nagoya
(Hirate, Kita-ku, Nagoya-shi, 〒462)

Abstract : New fluoroalkylated allyl-, diallyl- and diallyldimethyl-ammonium chloride oligomers with carbon-carbon bonds were prepared under very mild conditions by oligomerization of allyl ammonium chloride and cyclo-oligomerization of diallyl- or diallyldimethyl-ammonium chloride using fluoroalkanoyl peroxides. The co-oligomerization of fluoroalkanoyl peroxides with allylammonium chloride and co-monomers such as acrylic acid, 2-(methacryloxy) ethane sulfonic acid and trimethylvinylsilane afforded the corresponding fluoroalkylated allyl-ammonium chloride co-oligomers under similar conditions. Fluoroalkylated allylammonium chloride homo-oligomers were soluble in water. The diallyl- and diallyldimethyl-ammonium chloride homo-oligomers and co-oligomers were soluble not only in water but polar organic solvents such as methanol, ethanol and dimethylsulfoxide, as well. These fluoroalkylated cationic homo- and co-oligomers were capable of reducing the surface tension of water to around 10 mN m⁻¹. They should thus prove useful as new allyl-type cationic oligo-surfactants containing fluoroalkyl groups. Fluoroalkylated allylammonium chloride oligomers were evaluated for activity against HIV-1 replication in MT-4 cells. Fluoroalkylated oligomers in some cases inhibited HIV-1-induced cytopathogenesis, but the growth of MT-4 cells was inhibited in all cases.

Key words : fluoroalkylated allylamine oligomer; solubility, surface tension, HIV-1, fluoroalkanoyl peroxide

1 緒 言

一般に、アクリル酸等のビニル基を有する化合物はラジカル重合性の高いモノマーとして知られているが、アリル基を有する化合物はアリルラジカルの共鳴安定性のため退化的連鎖移動を起こしやすく、ラジカル重合性に乏しいと考えられていた¹⁾。しかしながら、最近、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤²⁾あるいは水溶性有機過酸化物質³⁾を重合開始剤としたアリルアミン塩のラジカル重合に関して報告がなされるようになった。例えば、Engberts らは t -ブチルヒドロペルオキシドを重合開始剤としたアルキルメチルジアリルアンモニウムブロミドのラジカル重合に関して報告しており、特に、得られたアリル系カチオンポリマーは分子内ミセルに類似したポリソープを形成することから注目されている⁴⁾。

我々は、今までにアクリル酸、ビニルシラン類、酢酸ビニル等のビニル基を有する基質を過酸化フルオロアルカノイルと反応させることにより、直接炭素-炭素結合によりオリゴマー末端にフルオロアルキル基が導入されたオリゴマー類が温和な条件下で比較的収率よく得られることを見いだしてきた^{5)~8)}。さらに、これらオリゴマー類は高分子量化合物でありながら、フッ素に起因した性質を効率よく発現できることも併せて報告してきた。しかしながら、フルオロアルキル基が導入されたアリルタイプのオリゴマー類に関しては、報告がなされていない。そこで、今回アリル化合物として、アリルアンモニウムクロリド、ジアリルアンモニウムクロリド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドに注目し、過酸化フルオロアルカノイルとの反応および得られた生成物の界面特性に関してそれぞれ検討を行った⁹⁾。特に、従来のポリ(アクリル酸エステル)誘導体等では種々の置換基がエステル結合によりポリマーの主鎖に導入されているのに対し、アリルアミン誘導体ではアンモニウムセグメントがポリマーの主鎖に炭素-炭素結合で導入される。従って、エステルタイプのものに比べ、これらフルオロアルキル基を含むアリルアミン誘導体は加水分解等の副反応を受けることがないため、構造的にも興味深い。

2 実 験

2.1 試 薬

アリルアミン、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアミンは東京化成、2-(メタクリルオキシ)エタン=スルホン酸 (MES) は日本油脂のものをそのまま使用した。アクリル酸 (ACA) は和光純薬、トリメチルビニルシラン (VM-Si) は信越化学のものを蒸留しそれぞれ使用した。

2.2 アリルアンモニウムクロリド (AL-Am)、ジアリルアンモニウムクロリド (DAL-Am) およびジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DALDMe-Am) の合成

AL-Am, DAL-Am および DALDMe-Am は、Engberts らの方法³⁾に従い対応するアリルアミン類を塩酸と反応させることにより合成した。

2.3 分 析

IR スペクトルは堀場製作所製 FT-300 FT-IR を使用した。¹H- 及び ¹⁹F-NMR スペクトルは日本電子製 JEOL-EX-270 FT-NMR (270 MHz) 及びバリアン・Unity-plus 500 (500 MHz) を使用した。オリゴマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [JASCO-PU-980 (pump), SHODEX-SE-11 (Detector), SHODEX-A-80M×2, 展開溶剤は 0.5M AcOH 及び 0.5M AcONa を含む 30% アセトニトリル水溶液] を用い、標準ポリエチレングリコールの校正曲線により算出した。表面張力は島津製 ST-1 型を用い、ウィルヘルミー法により 25℃ にて測定した。

2.4 過酸化フルオロアルカノイルの合成

一連の過酸化フルオロアルカノイルは、我々が既に報告した方法¹⁰⁾に従い、対応するフルオロアルカン酸クロリドおよびフルオリドを水酸化ナトリウムおよび過酸化水素と反応させることにより合成した。

2.5 フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドホモオリゴマー類の合成

過酸化ペルフルオロ-2,5-ジメチル-3,6-ジオキサノナノイル (8.91 g; 9 mmol) とアリルアンモニウムクロリド (4.02 g; 43 mmol) 水溶液 (50%, wt/wt) を含んだ CF₂ClCFCl₂ 溶液 (50 g) を窒素気流下でかくはんし、40℃, 5 h 反応させた。反応後、溶媒を減圧除去し、得られた粗生成物をメタノール-酢酸エチル系で再沈殿させた。次いで 50℃ で恒量になるまで真空乾燥し、目的とする生成物: R_F-(CH₂CH-CH₂NH₃⁺Cl⁻)_n-R_F [R_F-(AL-Am)_n-R_F; R_F=CF^(c)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF^(d)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF₂^(b)CF₃^(a) (収量: 1.20 g, 収率 10%) を得た。得られた各種スペクトルデータを以下に示した。

$$\overline{M}_n = 1300 (\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2.13)$$

$$\text{IR (KBr) cm}^{-1}: 3440, 3043, 1604(\text{NH}_3^+), 1306(\text{CF}_3), 1242(\text{CF}_2)$$

$$^1\text{H-NMR (D}_2\text{O)}: \delta 1.22 \sim 1.78(\text{CH}_2), 1.81 \sim 2.13(\text{CH}), 2.80 \sim 3.22(\text{CH}_2\text{N})$$

$$^{19}\text{F-NMR (D}_2\text{O, ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H)}: \delta -3.6 \sim -8.2(a), -57.1(b, c), -68.5(d)$$

一連のフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドホモオリゴマー: R_F-(CH₂CH-CH₂NH₃⁺Cl⁻)_n-R_F に関しても同様な条件で合成を行った。これらオ

リゴマー類の各種スペクトルデータを以下に示した。

$$\overline{Mn} = 2050 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.43)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3435, 2974, 1608(NH_3^+), 1325 (CF_3), 1228(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.23} \sim \text{2.17}(CH_2), \text{ 1.77} \sim \text{2.25} (CH), \text{ 2.80} \sim \text{3.21}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -4.0}(a), \text{ -41.0}(b), \text{ -50.2}(c)$$

$$\overline{Mn} = 1900 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.82)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3440, 2950, 1606(NH_3^+), 1326 (CF_3), 1238(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.10} \sim \text{1.78}(CH_2), \text{ 1.81} \sim \text{2.08} (CH), \text{ 2.80} \sim \text{3.22}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -4.0} \sim \text{-7.5} (a), \text{ -51.6}(b, c)$$

$$\overline{Mn} = 2640 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.72)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3442, 2970, 1610(NH_3^+), 1324 (CF_3), 1238(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.32} \sim \text{1.82}(CH_2), \text{ 1.89} \sim \text{2.23} (CH), \text{ 2.88} \sim \text{3.34}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -5.2} \sim \text{-7.8} (a), \text{ -57.1}(b, c)$$

$$\overline{Mn} = 3200 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.71)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3428, 2975, 1608(NH_3^+), 1324 (CF_3), 1238(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.10} \sim \text{1.70}(CH_2), \text{ 1.80} \sim \text{2.21} (CH), \text{ 2.60} \sim \text{3.42}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -3.8} \sim \text{-6.6} (a), \text{ -50.5}(b, c)$$

$$\overline{Mn} = 3200 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.72)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3467, 3031, 1608(NH_3^+), 1325 (CF_3), 1238(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.12} \sim \text{1.78}(CH_2), \text{ 1.84} \sim \text{2.24} (CH), \text{ 2.66} \sim \text{3.38}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -3.6} \sim \text{-6.8} (a), \text{ -50.0}(b, c)$$

$$\overline{Mn} = 1630 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.34)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3440, 2974, 1608(NH_3^+), 1306 (CF_3), 1242(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.20} \sim \text{1.75}(CH_2), \text{ 1.75} \sim \text{2.13} (CH), \text{ 2.79} \sim \text{3.21}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -2.8} \sim \text{-7.8} (a), \text{ -52.2}(b, c), \text{ -67.8}(d)$$

$$\overline{Mn} = 2220 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.71)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3435, 3025, 1604(NH_3^+), 1303 (CF_3), 1241(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.08} \sim \text{1.78}(CH_2), \text{ 1.84} \sim \text{2.22} (CH), \text{ 2.64} \sim \text{3.36}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -1.3} \sim \text{-7.2} (a), \text{ -50.0}(b, c), \text{ -69.1}(d)$$

$$\overline{Mn} = 2530 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.84)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3434, 2999, 1606(NH_3^+), 1305 (CF_3), 1242(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 1.29} \sim \text{1.82}(CH_2), \text{ 1.87} \sim \text{2.22} (CH), \text{ 2.86} \sim \text{3.32}(CH_2N)$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -5.5} \sim \text{-9.1} (a), \text{ -57.2}(b, c), \text{ -78.2}(d)$$

フルオロアルキル基含有ジアリルアンモニウムクロリドホモオリゴマー $[R_F-(DAL-Am)_n-R_F]$ も同様な条件下で合成を行った。得られた各種スペクトルデータを以下に示した。

$$\overline{Mn} = 2330 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.99)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3440, 2972, 1628(NH_2^+), 1307 (CF_3), 1246(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 0.92} \sim \text{1.80}(CH_2), \text{ 1.92 [br s, CH(ring, trans)]}, \text{ 2.33 [br s, CH(ring, cis)]}, \text{ 2.81} \sim \text{3.18 [CH}_2\text{(ring, cis/trans)]}, \text{ 3.30} \sim \text{3.61 [CH}_2\text{(ring, cis/trans)]}$$

 [br=broad, s=singlet]

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -2.9} \sim \text{-7.4} (a), \text{ -52.7}(b, c), \text{ -68.2}(d)$$

$$\overline{Mn} = 1320 (\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.69)$$

$$IR(KBr) \text{ cm}^{-1} : 3448, 2974, 1623(NH_2^+), 1332 (CF_3), 1240(CF_2)$$

$$^1H-NMR(D_2O) : \delta \text{ 0.92} \sim \text{1.82}(CH_2), \text{ 1.98 [br s, CH(ring, trans)]}, \text{ 2.39 [br s, CH(ring, cis)]}, \text{ 2.78} \sim \text{3.20 [CH}_2\text{(ring, cis/trans)]}, \text{ 3.38} \sim \text{3.62 [CH}_2\text{(ring, cis/trans)]}$$

$$^{19}F-NMR(D_2O, \text{ ext. } CF_3CO_2H) : \delta \text{ -5.6} \sim \text{-8.3} (a), \text{ -57.7}(b, c)$$

$$\overline{Mn} = 1500(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.15)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3440, 2979, 1624(NH₂⁺), 1333(CF₃), 1240(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.76~1.64(CH₂), 1.83[br s, CH(ring, *trans*)], 2.23[br s, CH(ring, *cis*)], 2.75~3.09[-CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.18~3.53[-CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -5.5~-8.7(a), -57.7(b, c)

$$\overline{Mn} = 1550(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.25)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3475, 2981, 1625(NH₂⁺), 1335(CF₃), 1240(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.92~1.82(CH₂), 1.98[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.75~3.22[CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.36~3.65[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -5.5~-8.7(a), -57.6(b, c)

$$\overline{Mn} = 1470(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.23)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3448, 2960, 1622(NH₂⁺), 1333(CF₃), 1240(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.92~1.82(CH₂), 1.98[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.74~3.22[-CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.34~3.65[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -5.5~-8.6(a), -57.6(b, c)

$$\overline{Mn} = 1420(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.22)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3440, 2970, 1630(NH₂⁺), 1308(CF₃), 1248(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.88~1.85(CH₂), 1.98[br s, CH(ring, *trans*)], 2.38[br s, CH(ring, *cis*)], 2.70~3.24[-CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.36~3.65[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -4.3~-8.1(a), -56.1(b, c), -69.6(d)

$$\overline{Mn} = 1430(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.07)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3446, 2979, 1626(NH₂⁺), 1306(CF₃), 1248(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.91~1.83(CH₂), 1.99[br s, CH(ring, *trans*)], 2.40[br s, CH(ring, *cis*)], 2.78~3.24[-CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.33~3.67[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -4.3~-8.1(a), -56.1(b, c), -70.2(d)

$$\overline{Mn} = 3500(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 3.94)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3429, 2939, 1626(NH₂⁺), 1309(CF₃), 1244(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.73~1.76(CH₂), 1.84[br s, CH(ring, *trans*)], 2.24[br s, CH(ring, *cis*)], 2.70~3.08[CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.14~3.51[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -4.3~-8.5(a), -56.9(b, c), -69.5(d)

$$\overline{Mn} = 1840(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 1.83)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3455, 2944, 1628(NH₂⁺), 1308(CF₃), 1250(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.91~1.80(CH₂), 1.99[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.83~3.22[CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.37~3.67[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -4.4~-8.2(a), -56.1(b, c), -70.6(d)

$$\overline{Mn} = 2350(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.06)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3454, 2941, 1626(NH₂⁺), 1308(CF₃), 1248(CF₂)

¹H-NMR(D₂O): δ 0.92~1.82(CH₂), 1.99[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.83~3.22[CH₂(ring, *cis/trans*)], 3.37~3.67[CH₂(ring, *cis/trans*)]

¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H): δ -4.3~-9.5(a), -56.0(b, c), -70.6(d)

$$\overline{Mn} = 2600(\overline{Mw}/\overline{Mn} = 2.18)$$

IR(KBr) cm^{-1} : 3452, 2941, 1628(NH_2^+), 1308 (CF_3), 1254(CF_2)
 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.92~1.80(CH_2), 1.99[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.83~3.21 [CH_2 (ring, *cis/trans*)], 3.37 ~3.64 [CH_2 (ring, *cis/trans*)]

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -4.4~-8.2 (a), -56.2(b, c), -70.7(d)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=3120(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=2.71)$

IR(KBr) cm^{-1} : 3454, 2960, 1624(NH_2^+), 1308 (CF_3), 1254(CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.93~1.80(CH_2), 1.99[br s, CH(ring, *trans*)], 2.39[br s, CH(ring, *cis*)], 2.83~3.22 [CH_2 (ring, *cis/trans*)], 3.38 ~3.65 [CH_2 (ring, *cis/trans*)]

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -3.6~-8.2 (a), -56.0(b, c), -70.4(d)

フルオロアルキル基含有ジアリルジメチルアンモニウムクロリドオリゴマー [$\text{R}_\text{F}-(\text{DALDMe-Am})_n-\text{R}_\text{F}$]も同様な条件下で合成を行った。得られたホモオリゴマーの各種スペクトルデータを以下に示した。

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=3970(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=1.98)$

IR(KBr) cm^{-1} : 3438, 2941, 1635 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 1306(CF_3), 1244(CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 1.00~1.12(CH_3), 1.20~1.69 (CH_2), 2.18~2.43 [CH(ring, *trans*)], 2.71[br s, CH(ring, *cis*)], 3.04~3.42 [CH_2 (ring, *cis/trans*)], 3.69~4.00 [CH_2 (ring, *cis/trans*)][br = broad, s=singlet]

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -3.6~-7.7 (a), -53.9(b, c), -69.5(d)

また、フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドコオリゴマーも、ホモオリゴマーと同様な条件下で合成を行った。得られたコオリゴマーの各種スペクトルデータを以下に示した。

$\text{R}_\text{F}-(\text{AL-Am})_x-(\text{ACA})_y-\text{R}_\text{F}$

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=2530(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=1.82) x : y = 41 : 59$

IR(KBr) cm^{-1} : 3433, 3033(NH_3^+), 1722(C=O), 1614(NH_3^+), 1333(CF_3), 1238

(CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.80~1.60(CH_2), 1.84~2.16 (CH), 2.24~2.66(CH_2N)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -5.5~-9.4 (a), -55.9(b, c)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=2900(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=1.05) x : y = 43 : 57$

IR(KBr) cm^{-1} : 3446, 3005(NH_3^+), 1722(C=O), 1608(NH_3^+), 1323(CF_3), 1238 (CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.93~1.69(CH_2), 1.95~2.23 (CH), 2.36~2.64(CH_2)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -4.1~-7.7 (a), -53.8(b, c)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=1680(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=2.36) x : y = 51 : 49$

IR(KBr) cm^{-1} : 3442, 3030(NH_3^+), 1720(C=O), 1620(NH_3^+), 1305(CF_3), 1246 (CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.83~1.60(CH_2), 1.83~2.12 (CH), 2.22~2.62(CH_2N)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -6.3~-9.2 (a), -56.2(b, c), -70.9(d)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=3220(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=1.71) x : y = 18 : 82$

IR(KBr) cm^{-1} : 3458, 3043(NH_3^+), 1724(C=O), 1618(NH_3^+), 1300(CF_3), 1246 (CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 1.04~1.63(CH_2), 1.84~2.13 (CH), 2.26~2.60(CH_2N)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -6.3~-9.2 (a), -56.1(b, c), -71.0(d)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=6200(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=2.18) x : y = 9 : 91$

IR(KBr) cm^{-1} : 3440, 3082(NH_3^+), 1720(C=O), 1630(NH_3^+), 1300(CF_3), 1244 (CF_2)

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 0.91~1.65(CH_2), 1.73~2.16 (CH), 2.24~2.60(CH_2N)

$^{19}\text{F-NMR}(\text{D}_2\text{O}, \text{ext. CF}_3\text{CO}_2\text{H})$: δ -4.4~-8.1 (a), -56.1(b, c), -70.9(d)

$\text{R}_\text{F}=\text{CF}^{(c)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}^{(d)}(\text{CF}_3^{(a)})\text{OCF}_2^{(a)}\text{CF}_2^{(b)}\text{CF}_3^{(a)}$

$\overline{\text{Mn}}=6050(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}}=1.20) x : y = 31 : 69$

IR(KBr) cm^{-1} : 3442, 3024(NH_3^+), 1724(C=O),

- 1612(NH₃⁺), 1300(CF₃), 1246(CF₂)
¹H-NMR(D₂O) : δ 0.85~1.66(CH₂), 1.83~2.17(CH), 2.25~2.71(CH₂N)
¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H) : δ -4.7~-8.1(a), -56.2(b, c), -70.9(d)
R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F
R_F=CF₂CF₂CF₃
 $\overline{Mn}=9850(\overline{Mw}/\overline{Mn}=16.56)$ x : y = 76 : 24
IR(KBr) cm⁻¹ : 3456, 2968(NH₃⁺), 1725(C=O), 1635(NH₃⁺), 1300(CF₃), 1261(CF₂)
¹H-NMR(D₂O) : δ 0.80~1.00(CH₃), 1.00~1.37(CH₂), 1.70~2.31(CH), 3.20~3.48(CH₂N), 3.60~3.80(CH₂SO₃H), 4.24~4.52(OCH₂)
R_F=CF^(c)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF₂^(b)CF₃^(a)
 $\overline{Mn}=12100(\overline{Mw}/\overline{Mn}=7.95)$ x : y = 77 : 23
IR(KBr) cm⁻¹ : 3460, 2993(NH₃⁺), 1726(C=O), 1639(NH₃⁺), 1323(CF₃), 1221(CF₂)
¹H-NMR(D₂O) : δ 0.74~1.00(CH₃), 1.00~1.38(CH₂), 1.62~2.30(CH), 2.96~3.53(CH₂N), 3.58~3.70(CH₂SO₃H), 4.15~4.60(OCH₂)
¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H) : δ -3.0~-9.8(a), -53.9(b, c)
R_F=CF^(c)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF^(d)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF₂^(b)CF₃^(a)
 $\overline{Mn}=12200(\overline{Mw}/\overline{Mn}=48.75)$ x : y = 56 : 44
IR(KBr) cm⁻¹ : 3454, 3001(NH₃⁺), 1726(C=O), 1633(NH₃⁺), 1310(CF₃), 1240(CF₂)
¹H-NMR(D₂O) : δ 0.76~1.00(CH₃), 1.00~1.40(CH₂), 1.64~2.29(CH), 3.14~3.48(CH₂N), 3.56~3.72(CH₂SO₃H), 4.22~4.52(OCH₂)
¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H) : δ -4.2~-7.7(a), -53.9(b, c), -69.5(d)
R_F-(AL-Am)_x-(VM-Si)_y-R_F
- R_F=CF^(c)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF^(d)(CF₃^(a))OCF₂^(a)CF₂^(b)CF₃^(a)
 $\overline{Mn}=1910(\overline{Mw}/\overline{Mn}=1.79)$ x : y = 87 : 13
IR(KBr) cm⁻¹ : 3431, 3035, 1608(NH₃⁺), 1308(CF₃), 1246(CF₂)
¹H-NMR(D₂O) : δ -0.20~0.05(CH₃), 1.17~1.60(CH₂), 1.80~2.12(CH), 2.70~3.20(CH₂N)
¹⁹F-NMR(D₂O, ext. CF₃CO₂H) : δ -3.8~-10.0(a), -55.9(b, c), -70.6(d)

2・6 フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類の抗エイズ活性

フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類の抗エイズ活性の測定は、我々が既に報告した方法に従った¹¹⁾。

3 結果と考察

3・1 フルオロアルキル基含有アリル-, ジアリル-アンモニウムクロリドオリゴマー類の合成

過酸化フルオロアルカノイルとアリルアンモニウムクロリド水溶液を懸濁系にて 40℃/5 h, 窒素気流下で反応させた。その結果, Scheme 1 に示すようにフルオロアルキル基が導入されたアリルアミンオリゴマー類が得られることがわかった。

過酸化フルオロアルカノイルとジアリルアンモニウムクロリドもしくはジアリルジメチルアンモニウムクロリドとの反応も同様な条件下で進行することが見いだされ, Scheme 2 に示す 5 員環構造を有するフルオロアルキル基含有ジアリルおよびジアリルジメチルアンモニウムクロリドオリゴマーが得られた。これらの反応結果を Table 1 に示した。

Table 1 に示したように、鎖長の長いペルフルオロオキシアルキル基に比べ、鎖長の短いペルフルオロプロピル基を有するオリゴマーの収率は極端に低くなる傾向を示した。これは、反応系が水を用いた懸濁系であるため、鎖長の短いフルオロアルキルを有する過酸化物では加水分解反応がより多く進行したためと考えられる。過酸化ペルフルオロプロチリルは, Scheme 3 に示す加水分解反応を受けやすく、逆に長鎖のペルフルオロヘプチル基 (R_F=C₇F₁₅) を有する過酸化ペルフルオロオクタノ

Scheme 1

Scheme 2

Table 1 Reactions of Fluoroalkanoyl Peroxides with Allyl-, Diallyl- or Diallyldimethyl-ammonium Chloride.

Run	R _F in peroxide (mmol)	AL-Am, DAL-Am or DALDMe-Am (mmol)	Yield (%) ^{a)}	Product $\overline{\text{Mn}}(\overline{\text{Mw}}/\overline{\text{Mn}})$
		AL-Am		R _F -(AL-Am) _n -R _F
1	C ₃ F ₇ (9)	(43)	1	2050(1.43)
2	C ₃ F ₇ (6)	(59)	1	3210(1.63)
3	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (9)	(43)	6	1900(1.82)
4	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (8)	(76)	10	2640(1.72)
5	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (8)	(114)	12	3200(1.71)
6	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (8)	(152)	14	3200(1.72)
7	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (9)	(43)	10	1300(2.13)
8	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (9)	(64)	12	1630(2.34)
9	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(61)	17	2220(1.71)
10	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(81)	10	2530(1.84)
		DAL-Am		R _F -(DAL-Am) _n -R _F
11	C ₃ F ₇ (3)	(44)	trace	-----
12	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (9)	(43)	29	1320(1.69)
13	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(43)	21	1500(2.15)
14	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(58)	21	1550(2.25)
15	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(78)	20	1470(2.23)
16	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(10)	44	1420(2.22)
17	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(20)	11	1430(2.07)
18	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(61)	44	3500(3.94)
19	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(41)	22	2330(2.99)
20	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(20)	55	1840(1.83)
21	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(30)	23	2350(2.06)
22	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(39)	63	2600(2.18)
23	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(48)	36	3120(2.71)
		DALDMe-Am		R _F -(DALDMe-Am) _m -R _F
24	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(20)	36	3970(1.98)

a) The yields were based on the starting materials {allyl-(or diallyl- or diallyldimethyl-)ammonium chloride and the decarboxylated peroxide unit (R_F-R_F)}.

Scheme 3

イルは、ペルフルオロヘプチル基の強い水効果のため加水分解反応が抑制される¹²⁾。

ペルフルオロ-オキサアルキル基が導入されたオリゴマーは、過酸化化物に対してアリル-およびジアリル-アンモニウムクロリドのモル比を高めることにより若干ではあるが分子量が高まる傾向を示した。このことは、本反応が通常のラジカルプロセスにより進行していることを示唆するものである。さらに、本反応は通常のラジカル重合反応と異なり過酸化物をモノマーであるアリルアミン類に対しほぼ同等のモルレベルを用いているため、過酸化フルオロアルカノイルの熱分解により生成したフルオロアルキルラジカルによる一次ラジカル停止あるいは過酸化物への生長ラジカルによる連鎖移動反応により、主に両端にフルオロアルキル基が導入されたアリルアミンオリゴマー類が合成されたことが示唆される。過酸化フルオロアルカノイルとジアリルアンモニウムクロリドとの反応では、¹H NMR により Scheme 2 に示した 5 員環構造を有するオリゴマーの生成が示唆された。今までにラジカル環化重合に関しては詳細に検討がなされており¹³⁾、アルキルメチルジアリルアンモニウムブロミドの *η*-ブチルヒドロペルオキシドによるラジカル環化重合により 5 員環構造を有するポリマーの生成が報告されている³⁾。

ジアリルジメチルアンモニウムクロリドと過酸化フルオロアルカノイルとの反応も、Table 1 に示すように、ジアリルアンモニウムクロリドと同様 5 員環構造を有するオリゴマーが比較的収率よく得られた。

Table 1 に示した一連のフルオロアルキル基含有アリル-、ジアリル-、ジアリルジメチル-アンモニウムクロリドオリゴマー類の溶解性に関して検討を行った。

その結果、フルオロアルキル基含有アリルアミンオリゴマー類は水のみには可溶であるのに対し、フルオロアルキル基含有ジアリル-およびジアリルジメチル-アンモニウムクロリドオリゴマー類は水以外に、メタノール、

エタノール、ジメチルスルホキシドに可溶であった。ジアリル-およびジアリルジメチル-アンモニウムオリゴマー類の溶解性の向上は、環状構造形成による炭化水素セグメントの増加により油溶性が増したためと考えられる。

3・2 フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類の合成

モノマーとして、アクリル酸 (ACA)、2-(メタクリロキシ)エタンスルホン酸 (MES) およびトリメチルビニルシラン (VM-Si) をそれぞれ用い、過酸化フルオロアルカノイルおよびアリルアンモニウムクロリドとのコオリゴメル化反応について、先に示したホモオリゴメル化反応と同様な条件下で検討を行った。結果を Scheme 4 および Table 2 に示した。

Scheme 4 および Table 2 に示すように、本反応はホモオリゴメル化反応と同様な温和な条件下で進行し、フルオロアルキル基が導入された一連のアリルアンモニウムクロリドコオリゴマーが 11~46% の収率で得られることがわかった。

MES を用いたコオリゴメル化反応では、Table 1 に示したホモオリゴメル化反応とは異なり、ペルフルオロプロピル基が導入されたコオリゴマーが 11% の収率で得られた。これは、過酸化ペルフルオロブチルの加水分解反応より MES へのラジカル付加反応が優先したためである。MES を用いた反応により得られたコオリゴマーの GPC により算出された分子量分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) は、他のコオリゴマーに比べ高い値 (8~49) を示している。これは、本コオリゴマーが分子集合体を形成しやすく、見かけの分子量を示しているためと考えられる。

Table 2 に示された一連のフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムコオリゴマー類は、対応するホモオリゴマーが水のみには可溶であるのに対し、水以外にメタノール、エタノールさらにはジメチルスルホキシドおよ

Scheme 4

Table 2 Reactions of Fluoroalkanoyle Peroxides with Allylammonium Chloride (AL-Am) and Acrylic Acid (ACA) [2-(Methacryloxy)ethane Sulfonic Acid (MES) or Trimethylvinylsilane (VM-Si)]

Run	R _F in peroxide (mmol)	AL-Am (mmol)	ACA(MES or VM-Si) (mmol)	Yield(%) ^{a)}	Product Mn(Mw/Mn) (x : y) ^{b)}
<hr/>					
			ACA		R _F -(AL-Am) _x -(ACA) _y -R _F
25	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (8)	(19)	(19)	43	2530(1.82) (41 : 59)
26	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (8)	(115)	(76)	44	2900(1.05) (43 : 57)
27	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(11)	(11)	35	1680(2.36) (51 : 49)
28	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(11)	(22)	26	3220(1.71) (18 : 82)
29	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(11)	(32)	23	6200(2.18) (9:91)
30	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(23)	(23)	46	6050(1.20) (31 : 69)
<hr/>					
			MES		R _F -(AL-Am) _x -(MES) _y -R _F
31	C ₃ F ₇ (12)	(23)	(46)	11	9850(16.56) (76 : 24)
32	CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (12)	(24)	(49)	43	12100(7.95) (77 : 23)
33	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (2)	(4)	(9)	45	12200(48.75) (56 : 44)
<hr/>					
			VM-Si		R _F -(AL-Am) _x -(VM-Si) _y -R _F
34	CF(CF ₃)OCF ₂ CF(CF ₃)OC ₃ F ₇ (4)	(20)	(8)	11	1910(1.79) (87 : 13)

a) The yields were based on the starting materials {allylammonium chloride, ACA (MES or VM-Si) and the decarboxylated peroxide unit (R_F-R_F)}.

b) Co-oligomerization was determined by ¹H NMR.

び*N,N*-ジメチルホルムアミドにも可溶となった。トリメチルビニルシランとのコオリゴメ化反応により合成されたコオリゴマーは、特に高い溶解性を示した。これは油溶性の高いトリメチルシリルセグメントが導入されたことによるものである。

3.3 フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類の界面特性

前述したように、過酸化フルオロアルカノイルを用いることにより合成された一連のフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類は水溶性である。従って、新規なアリルタイプのフルオロアルキル基含有カチオン系高分子界面活性剤として興味深い。そこで、これらオリゴマー水溶液の表面張力を測定した。その結果を Fig. 1 および 2 に示した。

Fig. 1 に示すように、フッ素を含まない通常のポリ(アリルアンモニウムクロリド)は水の表面張力を 70 mNm⁻¹ まで低下させないのに対し、フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドホモオリゴマーは

10 mNm⁻¹ オーダーまで低下させることができた。一般に、高分子界面活性剤は cmc に相当する break point を示さないことが知られており¹⁴⁾、事実、Fig. 1 に示したフッ素を含まないポリ(アリルアンモニウムクロリド)は、水の表面張力をほとんど低下させず、break point も示していない。これに対して、今回合成されたフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドホモオリゴマーは、cmc に相当する明確な break point を示す。特に、フルオロアルキル基含有ホモオリゴマー類においては、リニアなオリゴマーより環状構造を有するオリゴマーの方がより低濃度側で break point を示した。これは環状構造を有するオリゴマーでは炭化水素セグメントが増加し油溶性が増すことにより、水表面へフルオロアルキル基がより配列しやすくなるためと思われる。

フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドコオリゴマー水溶液の表面張力を測定した結果を Fig. 2 に示した。

Fig. 1 Surface Tension of Aqueous Solutions of Fluoroalkylated Allylammonium Chloride Homo-oligomers

- : $R_F-(AL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=1300$).
 □: $R_F-(DAL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=1420$);
 ◇: $R_F-(DMeDAL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=3970$)
 ●: poly(allylammonium chlorides) ($M_n=11000$)

Fig. 2 Surface Tension of Aqueous Solutions of Fluoroalkylated Allylammonium Chloride Co-oligomers

- : $R_F-(AL-Am)_x-(ACA)_y-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=1680$).
 □: $R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=12200$);
 ◇: $R_F-(AL-Am)_x-(VM-Si)_y-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($M_n=1910$)

Fig. 2 に示すように、一連のコオリゴマー類は水の表面張力を低下することができ、特に、ACA および MES とのコオリゴマー [$R_F-(AL-Am)_x-(ACA)_y-R_F$, $R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F$] では $10 \sim 20 \text{ mNm}^{-1}$ レベルにまで低下させることができ、ホモオリゴマーと同様に cmc に相当する明確な break point を示す。なお、スルホン酸基である場合と比べてカルボキシル基を有するコオリゴマーは水の表面張力をより低下させた。これはオリゴマーの主鎖にカルボキシル基が直接導入されているのに対し、スルホン酸基はエステル結合を介して主鎖に導入されているため、スルホン酸基含有コオリゴマーではフルオロアルキルセグメントの水表面への配列が低下するためと思われる。

一方、トリメチルシリルセグメントを有するコオリゴマーは、水の表面張力を低下させるものの、break point は示さなかった。これは、他のコオリゴマーに比べ本コオリゴマーの水溶性が特に高いため、水表面へのコオリゴマーの配列が低下し、ミセルもしくはベシクルに相当する分子集合体が形成されにくくなるものと思われる。

フルオロアルキル基含有ホモおよびコオリゴマー類の水/デカン界面における界面張力の測定結果を Fig. 3 および 4 に示した。

Fig. 3 に示すように、フルオロアルキル基含有ホモオリゴマー類は、対応するフッ素を含まないオリゴマーに比べ水/デカン界面における界面張力を著しく低下させることができ、特に、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドホモオリゴマーでは、 1 mNm^{-1} 以下まで低下させることができた。一般に、油水面界面張力が 1 mNm^{-1} 以下となると自然乳化が起こりやすいが、我々が既に報告したトリメチルアンモニウムセグメントを有するフルオロアルキル基含有アクリル系オリゴマー¹⁵⁾と同様、本ホモオリゴマーでは明確な界面が存在した。これは、油水面でこれらフルオロアルキル基含有オリゴマーのフルオロアルキルセグメントが平行に配列していることを示すものである。

Fig. 4 に示すように、同様な傾向がフルオロアルキル基含有コオリゴマーでも見だされており、水の表面張力低下能の低いトリメチルセグメントを有するコオリゴマーでは界面張力の値が高まる傾向を示した。

今回合成されたオリゴマーはフルオロアルキル基がオリゴマーの両端のみに導入された構造であるため、親水性のアンモニウムセグメントはソルボフィリック (solvophilic) なセグメントとして強く作用する。さらに、疎水性の強いフルオロアルキルセグメントは、水表面で低分子フッ素系界面活性剤におけるフルオロアルキルセグメントと類似した配向性を示す。従って、過酸化

Fig. 3 Interfacial Tension of Decane/Water vs. Concentrations of Fluoroalkylated Allylammonium Chloride Homo-oligomers

- : $R_F-(AL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=1300$).
 □: $R_F-(DAL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=1420$);
 ◇: $R_F-(DMeDAL-Am)_n-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=3970$)
 ●: poly(allylammonium chlorides) ($\overline{M}_n=11000$)

Fig. 4 Interfacial Tension of Decane/Water vs. Concentrations of Aqueous Solution of Fluoroalkylated Allylammonium Chloride Co-oligomers.

- : $R_F-(AL-Am)_x-(ACA)_y-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=1680$).
 □: $R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F$; $R_F=2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=12200$);
 ◇: $R_F-(AL-Am)_x-(VM-Si)_y-R_F$; $R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$ ($\overline{M}_n=1910$)

フルオロアルカノイルから合成された一連のフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類は、高分子量化合物でありながら水の表面張力を低分子フッ素界面活性剤と同等レベルにまで低下させることができると考えられる。また、今回合成されたフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムオリゴマー類は、従来のアクリルエステルタイプのオリゴマーと異なりアンモニウムセグメントがエステル結合でなく、炭素-炭素結合によりオリゴマーの主鎖に直接導入されているため、今後新しいタイプのカチオン系含フッ素高分子界面活性剤としての展開が大いに期待される。

3.4 フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムクロリドオリゴマー類の抗エイズ活性

従来より、カチオンあるいはアニオン性高分子化合物は生理活性を示すものが多く、ポリマードラッグとして、制がん剤等に利用されている¹⁶⁾。最近、過酸化フルオロアルカノイルとアクリル酸との反応により合成したフルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマー類 [$R_F-(CH_2CHCO_2H)_n-R_F$] では、*in vitro* で高選択的な抗エイズ活性が発現することを報告した¹¹⁾。従って、今回合成されたフルオロアルキル基含有アリルアンモニウムオリゴマー類の生理活性、特に抗エイズ活性を検討することは興味深い。そこで、MT-4細胞 [T-リンパ球由来のしゅよう(腫瘍)細胞で、エイズウイルスに対し感受性の高い細胞] におけるこれらオリゴマーの抗エイズ活性について検討を行った。結果をTable 3に示した。

Table 3に示すように、フルオロアルキル基含有アリルアンモニウムオリゴマー類、例えばRun 12~15, 17, 19のジアリルアンモニウムホモオリゴマー類およびRun 32のスルホン酸基含有コオリゴマーは、 EC_{50} (エイズウイルスの増殖を50%抑制するのに必要とする薬剤の濃度)の値が1.7~3.4 $\mu g/mL$ と今まで高分子系抗エイズ薬として有用であると考えられていたデキストラン硫酸 ($EC_{50}=1.6 \mu g/mL$) とほぼ同等の値を示すことがわかった。しかしながら、 CC_{50} (正常細胞の増殖を50%抑制するのに必要とする濃度)の値は8.1~8.9 $\mu g/mL$ とデキストラン硫酸 ($CC_{50}>100 \mu g/mL$) に比べ低い値を示し、選択性が低い。すなわち、これらのオリゴマー類はエイズウイルスの増殖を抑制することができるものの、エイズウイルスに対し感受性の高い細胞、MT-4、の増殖も抑制することがわかり、有効な抗エイズ薬ではなかった。

フルオロアルキル基含有アクリル酸オリゴマー類は、先に示したように高選択的な抗エイズ活性を示す。これは、エイズウイルス中の正に荷電したGP 120 (エイズウイルスの外被糖タンパク質) への負に荷電したカルボキシルセグメントによる吸着阻害効果により抗エイズ活性が発現されると考えている¹¹⁾。このような点から、

Table 3 Inhibitory Effect of $R_F-(AL-Am)_n-R_F$, $R_F-(DAL-Am)_n-R_F$, $R_F-(AL-Am)_x-(ACA)_y-R_F$, and $R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F$ on the Replication of HIV-1 in MT-4 Cells.

Run	Oligomer	$\overline{Mn}(x:y)$	$EC_{50}(\mu g/mL)^a)$	$CC_{50}(\mu g/mL)^b)$
	$R_F-(AL-Am)_n-R_F$			
4	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	2640	>9.3	9.3
5	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	3200	>8.1	8.1
9	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	2220	>9.0	9.0
10	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	2530	>9.0	9.0
	$R_F-(DAL-Am)_n-R_F$			
12	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	1320	1.9	8.9
15	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	1470	3.4	8.6
13	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	1500	1.7	8.9
14	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	1550	1.7	8.6
16	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	1420	>6.1	6.1
17	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	1430	2.2	8.1
19	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	2330	2.3	8.9
18	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	3500	>3.4	3.4
	$R_F-(AL-Am)_x-(ACA)_y-R_F$			
25	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	2530(30:70)	>8.3	8.3
27	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	1680(70:30)	>7.5	7.5
28	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	3220(75:25)	>2.4	2.4
30	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OOC_3F_7$	6050(37:63)	>1.6	1.6
29	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	6200(23:77)	>3.7	3.7
	$R_F-(AL-Am)_x-(MES)_y-R_F$			
31	$R_F=C_3F_7$	9850(87:24)	>2.1	2.1
32	$R_F=CF(CF_3)OC_3F_7$	12100(77:23)	2.4	8.2
33	$R_F=CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OC_3F_7$	12200(56:44)	>7.4	7.4
	Dextran sulfate	5000	1.6	>100

a) Fifty percent effective concentration, based on the inhibition of HIV-1-induced cytopathic effects in MT-4 cells.

b) Fifty percent cytotoxic concentration, based on the impairment of viability of mock-infected MT-4 cells.

カルボキシル基およびスルホン酸基等のアニオン性の比較的高いセグメントが導入されたコオリゴマー (Run 25, 27~29; 31~33) は、高選択的な抗エイズ活性の発現が期待される。しかしながら、これらのコオリゴマーからでは選択的な抗エイズ活性は見いだされなかった。この結果は、カルボキシル基およびスルホン酸基等のアニオン性セグメント以外に同一分子中にカチオンセグメントを有しているため、分子内でアニオンのな作用が発現しにくくなったためと推定される。

これらオリゴマーは、MT-4細胞の増殖抑制効果が高いことから、今後抗菌界面活性剤等への応用に期待がもてる。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費 (No. 07651042) からの援助によるもので、ここに記して謝意を表す。
(受付: 1996年3月25日, 受理: 1996年9月17日)

文 献

- 1) R.C. Raible, *Chem. Rev.*, **58**, 807 (1958).
- 2) S. Harada, S. Hasegawa, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 27 (1984).
- 3) Y.-J. Yang, J.B.F.N. Engberts, *J. Org. Chem.*, **56**, 4300 (1991).
- 4) a) G.-J. Wang, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir*, **10**, 2583 (1994);
b) J. Kevelam, J.B.F.N. Engberts, *Langmuir*, **11**, 793 (1995).

- c) G.-J. Wang, J.B.F.N. Engberts, *J. Org. Chem.*, 60, 4030 (1995).
- 5) a) H. Sawada, Y.-F. Gong, Y. Minoshima, T. Matsumoto, M. Nakayama, M. Kosugi, T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 537; 沢田英夫, Y.-F. Gong, 松本竹男, 小杉正紀, 右田俊彦, 油化学, 41, 649 (1992).
- 6) a) H. Sawada, M. Nakayama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 677;
b) 沢田英夫, Y.-F. Gong, 松本竹男, 小杉正紀, 右田俊彦, 油化学, 41, 649 (1992).
c) H. Sawada, M. Mitani, M. Nishida, Y.-F. Gong, M. Kosugi, T. Migita, T. Kawase, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 43, 65 (1994);
d) H. Sawada, Y. Minoshima, T. Matsumoto, M. Nakayama, Y.-F. Gong, M. Kosugi, T. Migita, *J. Fluorine Chem.*, 59, 275 (1992).
- 7) H. Sawada, Y.-F. Gong, T. Matsumoto, M. Kosugi, T. Migita, *Chem. Lett.*, 1992, 531.
- 8) H. Sawada, K. Yamaguchi, M. Mitani, H. Nakajima, M. Nishida, Y. Moriya, *Polymer*, 35, 444 (1994).
- 9) 速報誌: H. Sawada, K. Tanba, M. Oue, M. Kawase, Y. Hayakawa, M. Mitani, Y. Minoshima, M. Nishida, Y. Moriya, *Polymer*, 36, 2105 (1995).
- 10) H. Sawada, M. Nakayama, *J. Fluorine Chem.*, 51, 117 (1991).
- 11) M. Baba, T. Kira, S. Shigeta, T. Matsumoto, H. Sawada, *J. Acquir. Immune. Defic. Syndr.*, 7, 24 (1994).
- 12) 沢田英夫, 中山雅陽, 吉田正人, 上方宣政, 油化学, 38, 577 (1989).
- 13) a) G.B. Butlur, *Acc. Chem. Res.*, 15, 370 (1982);
b) M. Julia, *Acc. Chem. Res.*, 4, 386 (1971).
c) C.S. Marvel, W.E. Garrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4737 (1959).
d) M. Julia, *Pure Appl. Chem.*, 40, 553 (1974).
e) C.S. Marvel, R.D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5771 (1957).
f) C.S. Marvel, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1740 (1958).
g) J.E. Lancaster, L. Baccei, H.P. Panjer, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett.*, 14, 549 (1976).
- 14) P. Anton, P. Koberle, A. Laschewsky, *Makromol. Chem.*, 194, 1 (1993).
- 15) 沢田英夫, 片山慎介, 大植正敏, 川瀬徳三, 早川由夫, 馬場昌範, 富田敏夫, 三谷元宏, 油化学, 45, 161 (1996).
- 16) 砂本順三, 森 文男, “高分子医薬”, 高分子学会(1990).

それ故、高度不飽和脂肪酸に富む脂質の自動酸化はアスタキサンチン、トコフェロール及びリン脂質が共存することによって抑制され、リン脂質はトコフェロールに対する相乗剤として作用した。

(連絡者：武内 将) Vol. 46, No. 2, 175 (1997).

[報文] ジドデシルトリメチルアンモニウム=プロミドミセル によるベンゼン誘導体の可溶化に及ぼす pH の影響

篠原 剛之*¹・酒井 秀樹*^{1, *2}・荻野 圭三*^{1, *2}・
近藤 行成*^{2, *3}・好野 則夫*^{2, *3}・阿部 正彦*^{1, *2}

*1 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)

*2 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

*3 東京理科大学工学部工業化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

ジドデシルトリメチルアンモニウム=プロミド (DTAB) ミセルによるフェノール、フタル酸ジメチル (DMP)、安息香酸 (BA) のようなベンゼン誘導体の可溶化を準平衡透析法により検討した。pH に依存して解離度が変化するフェノールの可溶化能および可溶化平衡係数は pH の増加に伴い減少したが、水溶液中で解離しない DMP の可溶化能および可溶化平衡係数は pH 依存せず一定となった。BA の可溶化能および可溶化平衡係数はほとんど解離している pH=5.5~9.0 の領域では一定となった。

これらのことから、ベンゼン誘導体の可溶化状態は、その解離度や極性基にかなり依存することがわかった。

(連絡者：阿部正彦) Vol. 46, No. 2, 183 (1997).

[報文] フルオロアルキル基含有アリル-、ジアリル- アンモニウム=クロリドオリゴマー類の合成と界面特性

沢田 英夫*¹・丹葉 敬一*¹・川瀬 徳三*²・馬場 昌範*³・早川 由夫*⁴

*1 奈良工業高等専門学校化学工学科 (〒639-11 大和郡山市矢田町)

*2 大阪市立大学生活科学部 (〒558 大阪市住吉区杉本)

*3 鹿児島大学医学部 (〒890 鹿児島市桜ヶ丘)

*4 名古屋工業技術研究所 (〒462 名古屋市中区平手町)

過酸化フルオロアルカノイルとアリルアンモニウム=クロリドとのオリゴメル化反応およびジアリル-もしくはジアリルジメチル-アンモニウム=クロリドとの環化オリゴメル化反応により、それぞれフルオロアルキル基が炭素-炭素結合で導入された新規なアリル-およびジアリル-アンモニウム=クロリドオリゴマー類が温和な条件下で得られた。さらに、過酸化フルオロアルカノイルによるアリルアンモニウム=クロリドとアクリル酸、2-(メタクリロキシ)エタンスルホン酸もしくはトリメチルビニルシランとのコオリゴメル化反応により、同様の温和な条件下で対応するフルオロアルキル基含有アリルアンモニウム=クロリドコオリゴマーが得られた。フルオロアルキル基含有アリルアンモニウム=クロリドオリゴマーは水のみに可溶であるが、ジアリル-およびジアリルジメチル-アンモニウム=クロリドオリゴマーは水、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶剤に可溶となった。これら合成されたカチオン系オリゴマーは水の表面張力を 10 mNm^{-1} 付近にまで著しく低下させることができた。従って、これらオリゴマーはフルオロアルキル基を有する新しいアリルタイプのカチオン系高分子界面活性剤として有用である。フルオロアルキル基含有アリルアンモニウム=クロリドオリゴマー類の MT-4 細胞中における抗エイズ活性について検討した。その結果、コオリゴマーのいくつかはエイズウイルスの増殖を抑制することができるものの、全てのオリゴマーが MT-4 細胞の増殖を抑制し、選択性は認められなかった。

(連絡者：沢田英夫) Vol. 46, No.2, 191 (1997).