よう。しかし表3の結果は常にIが多く生成していることを示し、A-1 反応でないことを示唆している。 $3 \cdot 1 \cdot 4$ で k_2 を I と II の生成反応の速度定数 (k_2^I , k_2^{II}) にわけ、この対数を誘電率の函数に対してプロットすると図3, 4のように直線関係を示した。このことは反応が溶媒の極性に敏感であることを示す。表5, 6からこのプロットの傾斜をみると、各温度、各モル比を通じて k_2^I , k_2^{II} の場合とも互いに大きくは相違していない。 k_2^I あるいは k_2^{II} の場合だけについてみても、傾斜は各温度では、モル比によって影響されない。この結果は、I と II の生成は同一の反応機構によって進むことを示している¹⁰⁾。また A-2 機構と A-1 機構が併起するという考え方にも反している。すなわち、I が A-2 で、II が A-1 で生成するとすれば、傾斜は大きく相違しなければならないからである。広海は、 S_N1 , S_N2 の $\log k \sim 1/D$ プロットの傾斜は前者で -150 、後者で -100 より大きいことを報告している。したがって I, II の生成反応はいずれも A-2 で起こっているものとする(図3)。Eyring らは、 $\log k \sim (D-1)/(2D+1)$

のプロットの傾斜が S_N1 と S_N2 で異なっていることを示している¹⁰⁾。したがって図4も上述の A-2 機構を支持していることを示す。

Koskikallio ら¹⁰⁾ は、PO の酸接触加水分解は活性化容 ($\Delta V^\ddagger$) が負になることから A-2 機構で進むと報告している。

著者らは以上の考察にもとづき、PO の酸接触アルコール分解は A-2 機構で進むものとする。

(昭和 40 年度有機合成研究発表講演会発表)

反応機構に関して種々御教示頂いた名古屋大学工学部石井義郎教授に深謝いたします。また実験上の便宜を与えて頂いた群馬大学工学部松井弘次教授に感謝いたします。プロピレンオキシドを御提供頂いた旭電化工業株式会社に厚く御礼申し上げます。

18) J. Koskikallio, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 815 (1959)

長鎖 α -アミノアルキルホスホン酸の合成と性状

(昭和 41 年 6 月 17 日 受理)

岡本 能樹・桜井 洸^{*1}

α 位にアミノ基を持つ長鎖アルキルホスホン酸を次式に従って合成した。

ただし $n=9 \sim 15$ の奇数。得られた生成物の溶解度および表面張力低下能などを測定した。このものは分子内にアミノ基を持つため、ホスホ基と塩を形成し、酸性および中性で水および有機溶媒にきわめて難溶性であった。アルカリ性水溶液には溶け、アルキル基の大きいものほど表面張力低下能が良くなり炭素数 17 のアミノホスホン酸では、濃度 0.1%, pH 11, 温度 20°C で 41.0 dyne/cm であった。

1 緒 言

ほかに極性基を持たない長鎖 n -アルキルホスホン酸は酸性では水に不溶でアルカリ性でのみ、表面張力低下能を示したが¹⁾, β -オキシアルキルホスホン酸は酸性および中性でも可溶で、その全領域ですぐれた表面張力低下能を示した²⁾。 α -カルボキシアルキルホスホン酸も酸性で溶け、表面張力低下能を示すが、アルカリ性ではほとんどそれを示さなかった³⁾。この pH による表面張力低下能の大きな変化はホスホ基とカルボキシル基がともにアルカリ性で解離し、極性を著しく増加させ親油性のアルキル基とのバランスを変えるためであると考えられる。このように長鎖アルキルホスホン酸の分子中に他の極性基を導入することによって

その性質を著しく変化させることが認められた。

本報では酸性基であるカルボキシル基に替えて塩基性のアミノ基を導入した α -アミノアルキルホスホン酸を合成して、その性状をはかのものと比較検討した。

2 実験と結果

2.1 試 薬

前報³⁾と同じ炭素数 12~18 の偶数炭素数の脂肪酸を用いて、同じ方法で α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルを合成した。それらの性状を表1に示す。

表1 α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルの性状 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)

n	沸 点 (mmHg)	n_D^{20}	元素分析値 % (計算値)		
			P	C	H
9	161~163 (1)	1.4454	8.5(8.47)	59.10(59.11)	10.17(10.19)
11	179~182 (1)	1.4473	7.9(7.86)	60.72(60.99)	10.50(10.49)
13	199~203(1.5)	1.4500	7.2(7.34)	62.33(62.64)	10.69(10.75)
15	211~212(1.5)	1.4509	6.8(6.88)	64.08(64.06)	10.99(10.98)

*1 Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所・堺市東浅香山町。

1) 桜井 洸, 岡本能樹, 青山正英, 岡本輝彦, 工化, **65**, 938 (1962)。

2) 岡本能樹, 桜井 洸, 日本化学会第 19 年会講演。

3) 岡本能樹, 桜井 洸, 工化, **69**, 1871 (1966)。

無水ヒドラジンは 95% ヒドラジン水和物を文献⁴⁾にしたがって脱水，精留した。bp 113~114°C。

2.2 合成反応⁵⁾

炭素数 12, 14, 16 および 18 の α -エトキシカルボニルアルキルホスホン酸ジエチルより同様にして，それぞれ炭素数 11, 13, 15 および 17 の α -アミノアルキルホスホン酸を合成した。その一例として α -アミノウンデシルホスホン酸の場合をつぎに示す。

すなわち α -エトキシカルボニルウンデシルホスホン酸ジエチル 36.5 g (0.1 mol) と無水ヒドラジン 3.5 g (0.11 mol) をかきまぜ機および塩化カルシウム管付きの還流冷却器をつけた 300ml の三口フラスコに入れ，70~80°C で5時間はげしくかきまぜて反応を行なった。反応混合物は最初不均一相であったが反応終了後均一相となった。つぎにエーテル 100 ml および 6 N 塩酸 20.5 ml を加え，-10°C に冷却し，亜硝酸ナトリウム 7.3 g (0.12 mol) を含む水溶液 15 ml を約 10 分間かかって加えた。さらに 10 分間かきまぜてのち，反応混合物を分液漏斗に入れ，水層を分離除去してエーテル層に無水エチルアルコール 100 ml を加え，室温に 6 時間放置した。後，湯浴上で 2 時間加熱還流してからエーテルおよび過剰のアルコールを減圧留去した。残分に 6 N 塩酸 100 ml を加え 12 時間加熱還流して加水分解した。加水分解混合物よりまず減圧で塩酸を留去した。残分にふたたび水 50 ml を加え減圧濃縮し，可及的に塩酸を除去して，残分をアルコール 500 ml に溶かしてからプロピレンオキシド約 7 g (0.12 mol) を加え脱塩酸を行なった。生じた白色の沈殿を吸引口過し，アルコールで洗浄，乾燥した。収量 10.2 g (収率 41%)。

得られたそれぞれの生成物の収率および元素分析値を表 2 に示す。生成物は高温でも融けず，250°C 付近で分解した。

表 2 α -アミノアルキルホスホン酸の収率および元素分析値 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{PO}(\text{OH})_2$)

n	収率 (%)	分解点 (°C)	元素分析値 (%) (計算値)			
			P	N	C	H
9	41	約 253	12.6(12.3)	5.4(5.6)	51.1(52.5)	10.0(10.4)
11	39	〃 250	10.9(11.0)	4.8(5.0)	55.7(55.8)	10.1(10.8)
13	37	〃 252	9.6(10.0)	4.2(4.3)	53.0(58.4)	10.9(11.0)
15	32	〃 250	8.6(9.2)	3.9(4.2)	59.3(60.6)	11.0(11.3)

2.3 性状

2.3.1 赤外吸収スペクトル α -アミノウンデシルホスホン酸の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

主なる吸収帯の帰属はつぎのとおりである。

波数 (cm^{-1})	化学基
1650 1600 1530	-NH ₃ ⁺
1173	
1025	
935	P=O
	N-C
	P-O

ほかの炭素数の異なる α -アミノアルキルホスホン酸の赤外吸収スペクトルも同じであった。

- 日本化学会編，“実験化学講座 (第 9 巻) 無機化合物の合成と精製”，丸善 (1958) p. 546.
- J. R. Chambers, A. F. Isbell, *J. Org. Chem.*, 29, 832 (1964).
- L. J. Bellamy, “The Infra-red Spectra of Complex Molecules”, John Wiley & Sons Inc. (1958) p. 248, 311.

図 1 α -アミノウンデシルホスホン酸の赤外吸収スペクトル (ニュコール中)

2.3.2 滴定曲線 α -アミノウンデシルホスホン酸の滴定曲線をつぎのようにして測定した。すなわち 100 mg の試料を 200 ml の 95% エチルアルコールに溶かし，30~35°C で，ガラス電極の pH メーターを用い，0.1 N 水酸化カリウム溶液で測定した。その結果を図 2 に示す。

pH 8 までアルカリをほとんど消費せず，それ以後第 2 中和点 (pH 10.5) までに約 1 当量のアルカリを消費した。これは 2 塩基酸であるホスホン酸の 1 当量がすでに分子中でアミノ基で中和され塩 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}\cdot\text{NH}_3^+\cdot\text{PO}_2^-(\text{OH})$) を形成しているためであると考えられる。

図 2 α -アミノウンデシルホスホン酸の滴定曲線

2.3.3 溶解度 ほかの極性基 (水酸基，カルボキシル基など) を導入したアルキルホスホン酸は溶解度がよかったのに比べ，アミノ基を導入した α -アミノアルキルホスホン酸の溶解度はよくなかった。すなわち濃塩酸水溶液には少し溶けるが，希塩酸酸性および中性の水溶液ではきわめて難溶性であった。pH 10 以上のアルカリ性水溶液にはよく溶けた。また α -アミノアルキルホスホン酸の塩酸塩はエチルアルコールに少し溶けた。95% エチルアルコールに対する α -アミノウンデシルホスホン酸とドデシルホスホン酸のアモニウムおよび各種アミン塩の溶解度の温度変化を測定し，比較検討した。測定方法は前報に用いたのと同じ方法である¹⁾。結果を図 3 に示す。

α -アミノウンデシルホスホン酸とドデシルホスホン酸アモニウム塩は同じくアルコールに難溶であった。前者の難溶性の原

図3 α -アミノウンデシルホスホン酸、およびドデシルホスホン酸アンモニウム塩および各種アミン塩の溶解度の温度変化 (95% エチルアルコール)

a: α -アミノウンデシルホスホン酸, b: ドデシルホスホン酸アンモニウム塩, c: ドデシルホスホン酸モノエチルアミン塩, d: ドデシルホスホン酸ジエチルアミン塩, e: ドデシルホスホン酸トリエチルアミン塩

因は後者の難溶性アンモニウム塩と同じような塩を分子内あるいは分子間で形成しているためであると考えられる。しかしドデシルホスホン酸のアミン塩の溶解度はモノエチル-, ジエチル-およびトリエチルアミンの塩の順に大きくなっていくことを認めた。

2.3.4 表面張力 得られた生成物の水溶液の表面張力を下記のとおり du Nöuy の表面張力計を用いて測定した。

2.3.4.1 濃度およびアルキル鎖長による表面張力の変化 アルキル基の異なる α -アミノアルキルホスホン酸について, pH 11, 温度 30°C で濃度を変えて表面張力を測定した。結果を図4に示す。

アルキル基の大きいものほど表面張力の低下能はすぐれていた。

2.3.4.2 pH による表面張力の変化 α -アミノアルキルホスホン酸の可溶となる pH 範囲 (10.5) より pH 12.5 までで測定した。濃度 0.1%, 温度 30°C, その結果を図5に示す。

図4 α -アミノアルキルホスホン酸のアルキル鎖長および濃度による表面張力の変化

11: α -アミノウンデシルホスホン酸, 13: α -アミノトリデシルホスホン酸, 15: α -アミノペンタデシルホスホン酸, 17: α -アミノヘプタデシルホスホン酸

図5 α -アミノアルキルホスホン酸の pH による表面張力の変化

11: α -アミノウンデシルホスホン酸, 13: α -アミノトリデシルホスホン酸, 15: α -アミノペンタデシルホスホン酸, 17: α -アミノヘプタデシルホスホン酸

pH による変化はほとんど認められなかった。

3 考 察

前報で β -オキシアルキルホスホン酸²⁾, α -カルボキシアルキルホスホン酸³⁾ およびアルコキシメチルホスホン酸⁷⁾ は酸性水溶液でもかなり溶けすぐれた表面張力低下能を示すことを報告したが, α -アミノアルキルホスホン酸は難溶性であった。長鎖アルキルホスホン酸へ水酸基, カルボキシル基あるいはアルコキシ基などを導入することによってただ親水性を強めるだけでホスホノ基とは強い相互作用がないように考えられるが, 塩基性であるアミノ基はホスホノ基と相互作用して安定な塩を形成し, 酸性および中性の広い pH 範囲で難溶性となるものと考えられる。長鎖 n -アルキルホスホン酸の一つの特質としてそのモノナトリウム塩がきわめて難溶性であることはさきに報告した⁸⁾。また本実験でもドデシルホスホン酸アンモニウム塩も同じように難溶であることを認めたが, このことから同一分子中にアミノ基を持つ α -アミノアルキルホスホン酸の場合も同じようなモノアミン塩の生成により難溶性となるものと考えられる。

各種アミン塩について, その溶解度を測定した結果, モノエチル<ジエチル<トリエチルアミンの塩の順でその溶解度は大きくなった。この傾向はアミン分子の大きくなる順と同じであり, それはアミンの塩基性とは関係がなく, 体積の大きくなるに従い構造上安定な, 難溶性の塩が生成され難くなるものと考えられる。アミノアルキルホスホン酸の溶解性をよくする方法としてアミノ基を二, 三級とアルキル化して, 塩基性基の体積を大きくして難溶性の塩を形成し難くするのも一手段と考えられる。

アルカリ性ではその塩は分解して, 水によく溶けるようになるが, その表面張力低下能は低い。しかしアルキル基の炭素数の多くなるに従い, 表面張力低下能はよくなった。これはアルカリ性でホスホノ基は解離し, アミノ基とともに極性基として作用し, アルキル基の親油性基の作用よりも, 強く作用しすぎるためであると考えられる。

(昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会発表)

7) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洗, 工化, 69, 1302 (1966),

8) 岡本能樹, 桜井 洗, 油化学, 14, 517 (1965),