成する赤褐色結晶をロ別し、酢酸から再結晶した。収量 1.4 g, mp 192°C, C 55.90%, H 3.80%, N 18.59%, 計算値 C 56.19%, H 3.71%, N 18.72%

n-ブチル-3,5-ジニトロベンゾアート

塩化 3,5-ジニトロベンゾイル 6 g をピリジン 6 ml に溶解し、これに表 1 の留分 1・2 を 1.5 g 加え、発熱の終わったのち湯浴上で温め、冷後水 50 ml 中に注入して口過し、えられた結晶を 50% 炭酸ソーダ、つぎに水で洗浄し、50% エタノールから再結晶した。収量 0.16 g, mp 62.2°C, C 49.70%, H 4.69%, N 10.08

%, 計算値 C 49.25%, H 4.48%, N 10.44%

2-メチル-ベンジル-3,5-ジニトロベンゾアート

o-トリルカルビノールの 3,5-ジニトロ安息香酸エステルの単離はつぎのようにして行なった。塩化 3,5-ジニトロベンゾイル 6 g をピリジン 15 ml に溶解し、これに表 1 の留分 1・4 を 3 g 加えて、さきの *n*-ブチルアルコールエステルの合成のさいと同様に処理し、えられる結晶は酢酸エチルから再結晶した。収量 3.3 g, mp 132.8°C, C 56.90%, H 3.85%, N 8.57%, 計算値 C 56.96%, H 3.79%, N 8.86%

非イオン性界面活性剤の逆型ミセル濃度領域における溶液構造の温度変化^{*1}

(昭和 45 年 6 月 1 日 受理)

黒岩 茂隆・松田 英臣・政田 勝利^{*2}

非イオン性界面活性剤の逆型ミセル濃度領域における、溶液構造の温度変化を調べるために、ポリオキシエチレン基の重合度 12 および 8.5 の 2 種のノニルフェニルエーテルを用い、80~95% 水溶液の流動複屈折度および粘度の温度依存性を、10~80°C の温度範囲にわたって測定した。その結果、前者においては 85% 以上、後者においては 90% 以上の濃度溶液は、温度の上昇とともに負の複屈折度を減少して、ついにある温度で 0 となるが、さらに温度をあげると、再び負の値を示すようになること、および、この複屈折度が高温度において再度負の値を示しはじめる温度で、溶液の粘度はそれぞれ極小となることがみとめられた。これらの実験結果をもとにして、非イオン性界面活性剤の 80~95% の溶液構造の温度変化について詳細な検討を行ない、状態図をつくることを試みた。

1 緒 言

著者がさきに行なった非イオン性界面活性剤の逆型ミセル領域、すなわち 70~90% の濃度領域における水溶液の流動複屈折度、ならびに粘度の濃度変化を測定した実験の結果³⁾によると、一般に流動複屈折度ははじめ正の値を示すが、濃度の増大とともに減少し、ついにある特定の濃度から負の値を示すようになるか、または比較的温度の高い場合には 0 になる。また粘度についても、流動複屈折度の濃度変化にきわめてよく対応した関係を与える。これは、非イオン性界面活性剤によって形成される逆型ミセルには、負の複屈折度を示す非球形のものと、複屈折現象を示さない球形のものがあることを示すものである。本報は既報にひきつづき同一試料を用いて、この逆型ミセル領域における水溶液の流動複屈折度と粘度の温度変化を、10~80°C の範囲にわたって測定し、溶液構造の温度による変化を検討したもので、前報⁴⁾の 40~80% の濃度領域における実験結果とも関連づけて種々考察した。

2 実験試料および方法

前報と同様、ポリオキシエチレン (以下 POE と略記する) 基の平均重合度 12, および 8.5 の 2 種のノニルフェニルエーテル

*1 本報を「繊維助剤のコロイド学的研究 (第 20 報)」とする。

*2 Shigetaka KUROIWA, Hideomi MATSUDA, Katsutoshi MASADA 信州大学繊維学部: 上田市常入。

1) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, 70, 2103 (1967)。

2) 黒岩, 松田, 北沢, 工化, 71, 636 (1968)。

3) 黒岩, 松田, 北沢, 平野, 工化, 71, 1960 (1968)。

4) 黒岩, 松田, 政田, 近藤, 工化, 73, 1139 (1970)。

を本実験の試料とした。以下これらをそれぞれ C₉Ph 12 および C₉Ph 8.5 と略記する。これら試料の精製法、各濃度溶液の調製法、ならびに流動複屈折度および粘度の測定法は、既報¹⁻⁴⁾とまったく同様であるので、説明を省略する。

3 実験結果

C₉Ph 12 および C₉Ph 8.5 の 80~95% 水溶液につき、一定速度勾配 ($G=525 \text{ sec}^{-1}$) のもとで、流動複屈折度 Δn と温度 T (°C) との関係性を求めた結果を図示すると、それぞれ図 1 および図 2 のとおりである。これらの図をみるといずれの場合も、 Δn の温度依存性は濃度によって著しく相違し、曲線の形が異なることが明らかである。すなわち C₉Ph 12 の 80% 溶液、C₉Ph 8.5 の 85% 溶液はともにはじめ正の複屈折度を示すが、温度の上昇につれて、 Δn は次第に減少してある温度から負の値を示すのに対し、前者では 85%, 後者では 90% 以上になると、溶液は低温度においても負の複屈折度を示し、温度の上昇とともにその絶対値は減少してついには 0 となり、さらに温度をあげると、再び負の

図 1 C₉Ph 12 溶液の Δn と T (°C) との関係 ($G=525 \text{ sec}^{-1}$)

値を示すようになる。このことは明らかに、温度による溶液構造の変化が、それぞれの濃度の前後で異なることを意味するものである。また濃度が 85~90% 以上の場合、温度の上昇によって負の複屈折度が減少して 0 となる温度は、濃度に関係なく一定 ($C_9Ph\ 12$: 40°C, $C_9Ph\ 8.5$: 20°C) であるのに対し、さらに温度の上昇によって再び負の複屈折度を示す温度は、濃度が高いほど高温側にあることも両図よりうかがえる。

図 3 および図 4 は、それぞれ $C_9Ph\ 12$ および $C_9Ph\ 8.5$ の 80~95% 水溶液につき、上と同様一定速度勾配 ($G=50\ sec^{-1}$) のもとで、粘度 η (ポアズ) と温度 T との関係を測定した結果である。この場合もそれぞれ図 1 および図 2 の結果とよく対応した関

図 2 $C_9Ph\ 8.5$ 溶液の Δn と $T(^{\circ}C)$ との関係 ($G=525\ sec^{-1}$)

図 3 $C_9Ph\ 12$ 溶液の η (ポアズ) と $T(^{\circ}C)$ との関係 ($G=50\ sec^{-1}$)

図 4 $C_9Ph\ 8.5$ 溶液の η (ポアズ) と $T(^{\circ}C)$ との関係 ($G=50\ sec^{-1}$)

係を与え、 $C_9Ph\ 12$ の 80% 溶液および $C_9Ph\ 8.5$ の 85% 溶液の粘度は、温度の上昇とともに、はじめは急激に後徐々に低下するにすぎないのに対し、それより濃度が高くなると、粘度は高温で再び増大する傾向を示し、極小を有する曲線をうる。しかもその極小点の温度は、それぞれ Δn が温度の上昇によって再度負の値を示しはじめる温度ときわめてよく一致している。

4 考 察

すでに周知のように、一般に非イオン性界面活性剤は濃度が 60~70% 以上になると、逆型ミセルを形成することがみとめられている⁵⁻⁷⁾。ところで著者らの既報の実験結果³⁾によると、非イオン性界面活性剤の場合、温度が低いと同じものでも非球形の逆型ミセルを形成し、そのために溶液は負の流動複屈折度を示すのに対し、比較的温度が高い場合には、球形逆型ミセルを形成しやすく、したがって溶液も流動複屈折現象を示さなくなることが明らかにされた。しかしその後 40~80% 溶液について行なった実験の結果(前報⁴⁾)では、温度が高いほど溶液は液晶 (I) を多く含有する構造となるため、負の複屈折度を示すようになるばかりでなく、その絶対値も、濃度が 60~70% をこえて、逆型ミセルの濃度領域に近づくにつれて大となる傾向さえあることが明らかにされた。

そこで本報では非イオン性界面活性剤の逆型ミセル領域、すなわち 80~95% の濃度領域における溶液構造の温度による変化を、もっとひろい温度範囲にわたって詳細に検討することが必要となり、まず流動複屈折度 Δn の温度変化を測定したわけである。実験の結果は図 1 および図 2 にみられるように、 Δn の温度変化は濃度によって著しく相違し、 $C_9Ph\ 12$ においては 85% 以上、 $C_9Ph\ 8.5$ においては 90% 以上になると、溶液ははじめから負の複屈折度を示し、しかもその値は温度の上昇とともに減少して、界面活性剤によってきまるある特定温度で 0 となるが、さらに温度をあげると再び負の複屈折度を示すようになる。 Δn の温度変化が濃度によって異なるのは、溶液構造がそれぞれの濃度で異なることによるもので、濃度が 85~90% 以上になると、溶液は逆型ミセル構造をとるものと思われる。ところがそれも 50~60°C 以上の高温になると、再び負の複屈折度を示すようになるが、この領域は、前報⁴⁾の結果からも明らかなように、複屈折度負の液晶 (I) を主とする領域である。したがって図 1 および図 2 の結果から、次のように推察される。すなわち溶液構造ははじめ温度の上昇とともに、非球形逆型ミセルを多く含有する構造 ($\Delta n < 0$) から、球形逆型ミセルのみの構造 ($\Delta n = 0$) へと推移するが、さらに温度を上昇すると、今度は逆型ミセルが消失して、液晶 (I) または異方性集合体 (ミセル：正常型) 構造 ($\Delta n < 0$) が形成されはじめる⁸⁾。

また界面活性剤溶液の粘度は、測定条件が同じなら、ミセルが球形状態にあるより、非球形状態にある方が高いので、もし $C_9Ph\ 12$ および $C_9Ph\ 8.5$ のそれぞれ 85% および 90% 以上の溶液が、温度の上昇とともに上述のような構造変化をするなら

5) H.L.Greenwald, G.L.Brown, *J. Phys. Chem.*, 58, 825 (1954).

6) 黒岩, 工化, 63, 1384 (1960).

7) P.Ekwall, *J. Colloid and Interface Sci.*, 29, 16 (1969).

*3 逆型ミセルと液晶 (I) または異方性集合体 (ミセル) との共存は、一般には考えにくい。

図 5 C_9Ph 12 溶液の状態図

ば、それは当然溶液粘度の温度変化の上にもあらわれるはずである。図3および図4をみると、それぞれ図1および図2の結果と きわめてよく対応しており、濃度 85~90% 以上の溶液の粘度はいずれの場合も、温度の上昇とともにいったん低下するが、50~60°C 以上の高温度で再び増大し、極小を示す。しかもその極小点の温度は、それぞれ Δn が高温度において、再度負の値を示しはじめる温度ときわめてよく一致している。これらのことは、上述の考えを支持するものとして注目される。

図5および図6は、それぞれの実験結果から得られた逆型ミセルの濃度領域における状態図である。図中 AB は、例えば図1および図2において、それぞれ C_9Ph 12 の 80% 溶液、および C_9Ph 8.5 の 85% 溶液の Δn 対 T 曲線が、 $\Delta n=0$ の横軸を切る

図 6 C_9Ph 8.5 溶液の状態図

温度 $T_{\Delta n=0}$ 曲線で、既報³⁾の実験結果をもあわせ利用して得られたものである。また CD および EF はそれぞれ、濃度 85~90% 以上の溶液が、温度の上昇とともに負の複屈折度を減少して 0 となる温度、およびさらに高温度において再び負の複屈折度を示しはじめる温度（または図3および図4の η 対 T 曲線の極小点の温度）曲線である。これらの曲線でかこまれた領域の溶液の構造は、それぞれ図に記したとおりである。両図を比較すると、POE 基の重合度の大きな C_9Ph 12 の方が C_9Ph 8.5 より、非球形逆型ミセルの領域がひろく、球形逆型ミセル領域は逆にせまくなることが一目瞭然である。

試料を提供して頂いたミヨシ油脂株式会社研究部の方々に感謝の意を表す。

イソキサゾリジンの四級化と四級塩の性質

(昭和 45 年 5 月 9 日 受理)

池田 功・武本 剛・小森 三郎^{*1}

α -フェニル- N -メチルニトロソと α -オレフィンの付加反応により、長鎖アルキル基を有するイソキサゾリジンを合成し、その性質ならびに反応性を知る目的で本研究を行った。特に四級化反応を主な目的とし、四級化物が得られるか否かということおよび得られた生成物の性質を検討した。5-ドデシル-2-メチル-3-フェニルイソキサゾリジンは 10% カセイソーダおよび塩酸水溶液中で加熱しても比較的安定であった。塩酸塩およびピクリン酸塩を単離することはできなかったが塩化メチルおよび塩化ベンジルによる四級化反応は進行した。しかしその反応速度はラウリルジメチルアミンより小さかった。生成四級化物は白色鱗片状で吸湿性の著しい結晶であった。さらにこの四級塩は菌の増殖抑制効果が大きく *Staphylococcus aureus* 209 P 株に対して 40 万倍希釈でも有効であった。あわせて四級塩の示差熱分析およびその水溶液の表面張力を測定した。

1 緒 言

イソキサゾリジンは N-O 結合を有する飽和 5 員環化合物でニトロソとオレフィンの 1,3-双極子付加反応により、比較的容易に高収率¹⁾で得られるものである。その付加機構と生成物の構造については最近 Delpierre および Lamchen ら²⁾はオレフィンの付加配向性による異性体の生成を報告し、また Huisgen, Gra-

shey, Hauck, および Seidl³⁾らはニトロソとオレフィンの付加機構と環平面に対するシス-およびトランス-異性体の生成を報告している。しかしその反応性については構造を決定するための還元反応¹⁾および未置換イソキサゾリジンの耐酸性とヨウ化メチルによる四級化についての報告⁴⁾がある程度である。さらに得られた四級塩、特に長鎖アルキル基をもつものの性質については報告されていない。著者らは α -フェニル- N -メチルニトロソと α -オレフィンより長鎖アルキル置換基を有するイソキサゾリジンを合成し、その性質ならびに反応性を知る目的で本実験を行なった。

^{*1} Isao IKEDA, Gō TAKEMOTO, Saburō KOMORI 大阪大学工学部応用化学教室：吹田市山田上。

1) J. Hamer, A. Macaluso, *Chem. Rev.*, **64**, 473 (1964).
2) G. R. Delpierre, M. Lamchen, *Quart. Rev.*, **19**, 329 (1965).

3) R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Seidl, *Chem. Ber.*, **101**, 2043, 2548, 2559, 2568 (1968).

4) H. King, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 432.