

研究ノート

“ひも”と“輪”と“かご”. カチオン捕捉機能をもつ環状, 非環状ポリエーテル.

岡原光男*

EDTA, グルコン酸, ニトリロトリ酢酸, ポルフィリン, コリン類など金属イオンと錯化合物をつくる有機化合物は多数知られているが, 近年図に示すような種々の環状, 非環状ポリオキシエチレン化合物が, そのドナー原子(酸素, 窒素, イオウ)の配位によってカチオンをとり込む能力をもつことが明らかにされ, 多大の注目を惹いている.

ラウンエーテルと名づけられたが, 代表的なものはベンゼン環二つを含むジベンゾ-18-クラウン-6 (Ia), 18-クラウン-6, 15-クラウン-5 (Ib) のような無置換のクラウンエーテル類であって, 環の大きさは12員環から27員環またはそれ以上のものである. また酸素原子の一部を N, S 原子で置き換えたものも含まれる.

このような“輪”型の化合物は分子中にアルカリ金属, アルカリ土金属その他のカチオンの大きさに適合した空孔をもち, “輪”の中にはまり込むか, サンドイッチのように二分子ではさみ込むような形でカチオンを選択的にとり込むことができる.

(II)型の化合物は三級窒素でポリオキシエチレン基を結びつけた“かご”型の化合物であるが, 三次元的な空洞をもつため, カチオンの選択性と生成する錯体の安定性がすぐれている.

(III)型の“ひも”状の化合物は両末端が OH もしくは OCH₃ であるポリエチレングリコール (IIIa), ポリグライム (IIIb), などが代表的なものであるが, 最近では両末端に置換ベンゼン環 (IIIc), キノリン環をもつようなものも報告されている.

この型の化合物は金属イオンなどに巻きつくか, からみつような形で金属をとり込むことになるが, カチオンの大きさにあまり左右されないので, 選択性が乏しいうらみがある. 金属とり込み能力は“ひも”の長さが長いほど有効であるが, 溶媒によってはコイル状になったり, 塊状にからみ合ったりして鎖長が有効に利用されない場合もあり, 1分子当りのカチオン捕捉能はオキシエチレン基 (-OCH₂CH₂-) 単位で7~10位のものがもっとも効率がよいようである.

また (IV) はタコ分子と呼ばれるもの, (V) は“すだれ”状または網状にオキシエチレン鎖

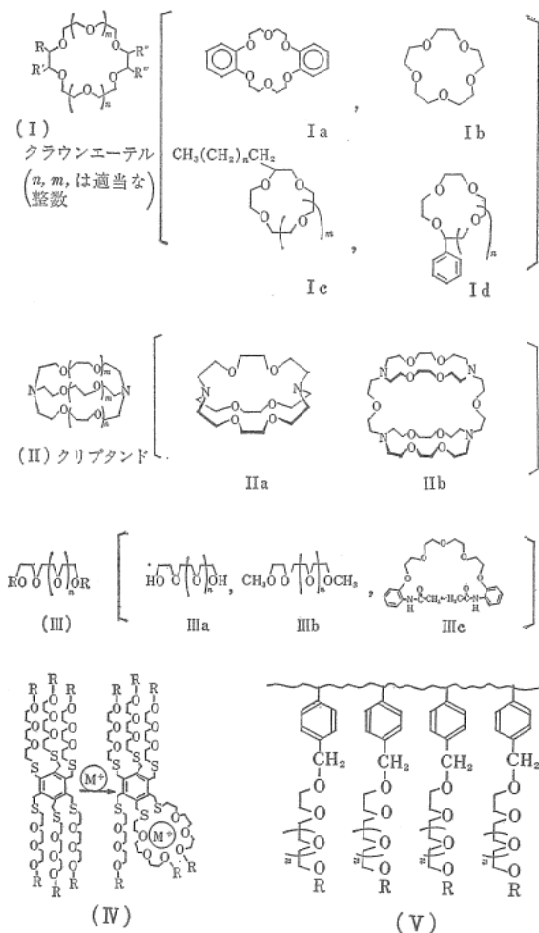


図1. 環状, 非環状ポリエーテル

(I)型の環状ポリオキシエチレン化合物は1967年 Pedersen によって始めて合成され, ク

* 岡原光男 (Mitsuo OKAHARA), 大阪大学工学部応用化学科教授, 工学博士, 有機工業化学)

が連なったもので、いずれも(Ⅲ)型化合物の変型である。

このような化合物のうちでも、とくに環状の(I), (Ⅱ)型のものの研究が近年盛んであって、毎年100余の研究報告が学会誌上を賑わしている。このような大環状多座配位子は金属イオンと錯体形成により、無機、有機塩を有機溶媒に溶解させ、化学的に活性なアニオンを生成するため、求核置換、酸化、還元反応、ジハロカルベン生成など種々の反応の際の相間移動触媒として、また重合の際の均一触媒として有機合成上有用である。(Ⅲ)型の“ひも”状化合物も上述の用途に用いるが、環状化合物のイオン選択性を利用した用途として、アルカリ金属、アルカリ土金属、稀土類元素の分離や濃縮、貴金属、重金属の撰択的分離、濃縮、回収、除去、同位体や光学活性異性体の分離、イオン選択電極やイオン選択輸送膜など、広範囲の応用が検討されている。

また最近主として特許文献中に、バッテリー、接着剤、インクなど、クラウンエーテル、クリプタンドの添加によって性能の向上が認められる事例がいくつか見出され、写真、染色、界面活性剤ならびに薬品工業などの分野における利用も期待される。

現在すでにいくつかの代表的なクラウン化合物が、世界各国で試薬として市販されているが、多段階の反応を経て合成されるためかなり高価(1g 100円以上)である。

また経口的な急性、慢性毒性は一般に低いと報告されているが、ものによっては皮膚や眼に対する作用が懸念されていて、潤滑油、塗料、繊維処理、防錆などといった、大量消費を伴う用途への使用は今のところ全く考えられていない。

このような利用面での限界を打ち破るための方策として考えられることは、一つはこれらの大環状ポリエーテル類をできるだけ高分子化、固定化して、毒性を低くし、使用の際の損失を少なくすることであり、一つはもっと安価に得ら

れるように合成法の改良をはかることである。

現在のクラウン化合物の研究動向は、主として化合物の物性と利用に興味に向けられているようである。新物質の製品化は通常合成→特性の解明→応用という研究段階を経てなされるが、クラウン化合物に関しては合成段階の研究が充分になされないまま、先に進んでいる感がある。そのユニークな特性が大体明らかにされたところで、さらに広い用途開拓のために合成法の見直しをする必要があるのではなかろうか。

我々の研究室ではこの数年来、(Ⅲ)の“ひも”型の化合物や(V)の“すだれ”型の化合物の合成と、金属イオン捕捉能を検討するとともに、(Ib)の“輪”型化合物の工業的に応用可能な新しい合成法の開発をすすめてきた。すなわち、一端に脱離基をもつポリエチレングリコール誘導体の分子内環化による新しいクラウン化合物の合成法を検討し、より温和な反応条件下、短時間内に、(Ib)のような未置換クラウンエーテルをはじめ、アルキル基、アリール基、二重結合、官能基などをもつ、種々の置換クラウン化合物が好収率で容易に得られる点で、二分子間縮合環化による従来法に比べ、すぐれていることを明らかにした。

この方法でこれまで合成が困難であった諸種の新しいクラウン化合物をいくつか合成したが、とくに長鎖アルキルクラウンエーテル(Ic)は水、有機溶媒に溶解して界面活性を示すので、乳化剤、可溶化剤、ミセル触媒などに役立つと思われる、この方面への利用を検討している。また(I d)のようなペンダントもしくは勳章のような形をしたフェニルクラウンエーテルも容易に得られるので、今後物性を調べてゆきたいと思っている。

ともあれ最近の有機合成化学の最大のトピックスの一つとも称されるこれら環状、非環状ポリエーテル類の将来の発展を、研究に従事している一工業化学者として心から祈念したい。