

研究ノート

フェノール樹脂の新しい利用 “Calix〔n〕arene”

蜷 川 彰*

フェノール樹脂は数あるプラスチックの中でも最も古い歴史を持ち、その電気的および機械的諸性質、耐熱性、耐酸性、寸法安定性などのすぐれた特性を生かして、成形品、積層品、塗料、接着剤などの形態で広範な産業分野において安定した市場を確保している。フェノール樹脂工業は世界的に見てすでに安定成長期に入っているといわれて久しいが、その後も、発泡性フェノール樹脂の開発なども行なわれ、新しい用途が開かれようとしている¹⁾。また、学術的面からも解明すべき問題が多く残されていて、今もなお各国で基礎的研究が活発に行なわれている。なかでも最近とくに注目を集めているのは、フェノール類から一段法で下式に示すような環状化合物の合成ならびに構造に関するものである。環状化合物の核間結合手はメチレン結合のみ、またはジメチレンエーテル結合との混合より成る、これらの化合物は、その構造からも推察されるようにクラウンエーテル類似化合物であって、新しい機能が期待される。事実、環状化合物およびその誘導体は分子内に包接または錯体形成能があり、利用法によっては安価で新しい有機材料となりうる可能性がある。環状4量体構造は1944年に Zinke ら²⁾が、t-

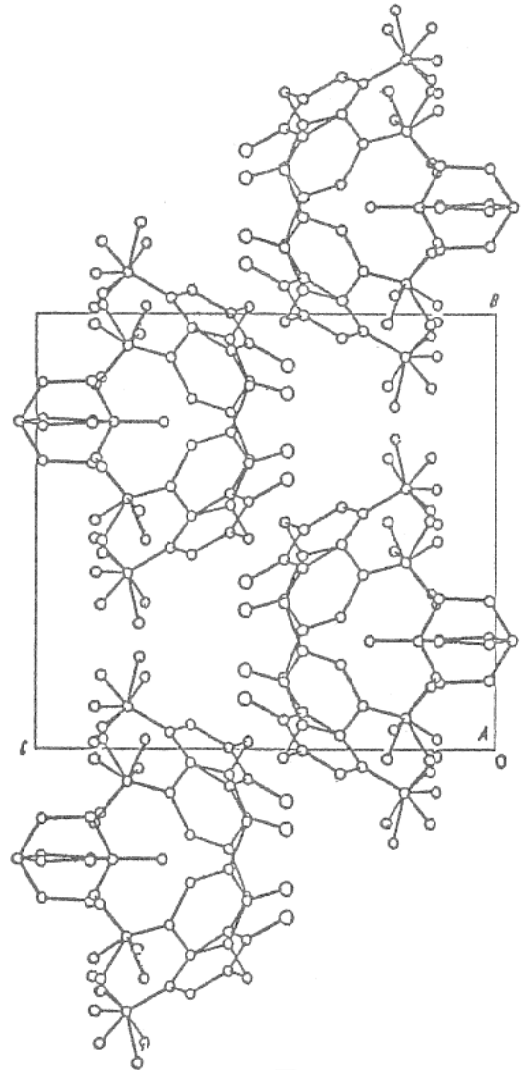
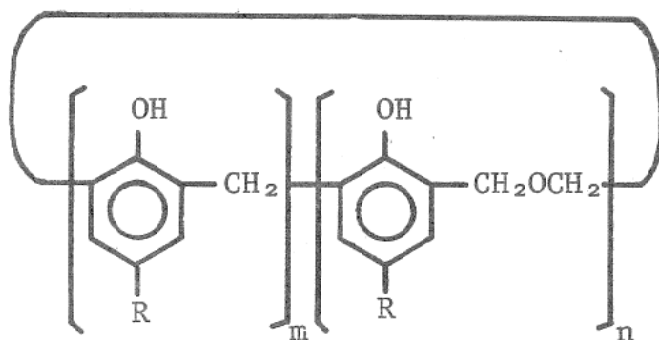


図 1



- Calix[4]; $m=4, n=0$
- Bishomo[4]; $m=3, n=1$
- Calix[5]; $m=5, n=0$
- Calix[6]; $m=6, n=0$
- Calix[8]; $m=8, n=0$

*蜷川 彰 (Akira NINAGAWA), 大阪大学, 工学部, 石油化学科, 松田研究室, 助教授, 工学博士, 有機工業化学

ブチルフェノールとホルムアルデヒドからの樹脂生成の際の副生成物に対して初めて提案した。その後 Cornforth ら³⁾ がこれを追試し、2種の異性体を単離し、このうち融点 320~322°C の化合物の結晶構造を1979年に発表した⁴⁾。その構造は図1に示すような分子内水素結合を有し、その形が“さかずき型”であることから Calix[4]arene と名づけられた。現在では環状化合物の合成は、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとを水酸化アルカリ水溶液または

アルカリ金属アルコキッドなどを触媒として脱水しながら行なわれている。環状化合物の分布は反応条件によって大きく影響されるが、再結晶法ないしは GPC を用いて単離する。

環状化合物は元素分析値などの結果から表1に示すように、再結晶溶媒を含むと考えられる。環状8量体以外はすべて再結晶溶媒を含み、かつ、溶媒の種類によって数も異なっている。環状4量体ではトルエン1分子が図1に示すように、Calix 内にメチル基を OH 基方向に向けてとり込まれている。一方、*p*-キシレンでは環状4量体1分子あたり 1/2 分子しか含まれていない。この場合には *p*-キシレンを真中に両方から環状4量体が蓋をした形、すなわち、ソロバン玉のような形をしていることが、X-線回折より明らかとなった⁵⁾。環状4量体の前駆体であると考えられるビスホモ4(ジメチレンエーテル結合を1ヶ含む4量体)も Calix 型構造をとり、分子内に *p*-キシレンやアセトン等を各々1分子ずつ含んでいる。アセトン分子はその酸素原子を OH 基と反対方向に向けた形で包接している⁵⁾。環状5量体の X-線回折の結果を図2に示すが、これも

表1 溶媒分子を含む Calix[n]arene

n	
4	$C_{44}H_{56}O_4 \cdot C_7H_8^{a)}$ $C_{44}H_{56}O_4 \cdot \frac{1}{2} C_8H_{10}^{b)}$ $C_{44}H_{56}O_4 \cdot C_5H_5N^{c)}$
Bishomo 4	$C_{45}H_{58}O_5 \cdot C_8H_{10}^{b)}$ $C_{45}H_{58}O_5 \cdot C_3H_6O^{d)}$
5	$C_{55}H_{70}O_5 \cdot C_3H_8O^{e)}$
6	$C_{66}H_{84}O_6 \cdot \frac{1}{4} CCl_4^{f)}$
8	$C_{88}H_{112}O_8$

a) トルエン b) *p*-キシレン c) ピリジン
d) アセトン e) *iso*-プロパノール
f) 四塩化炭素

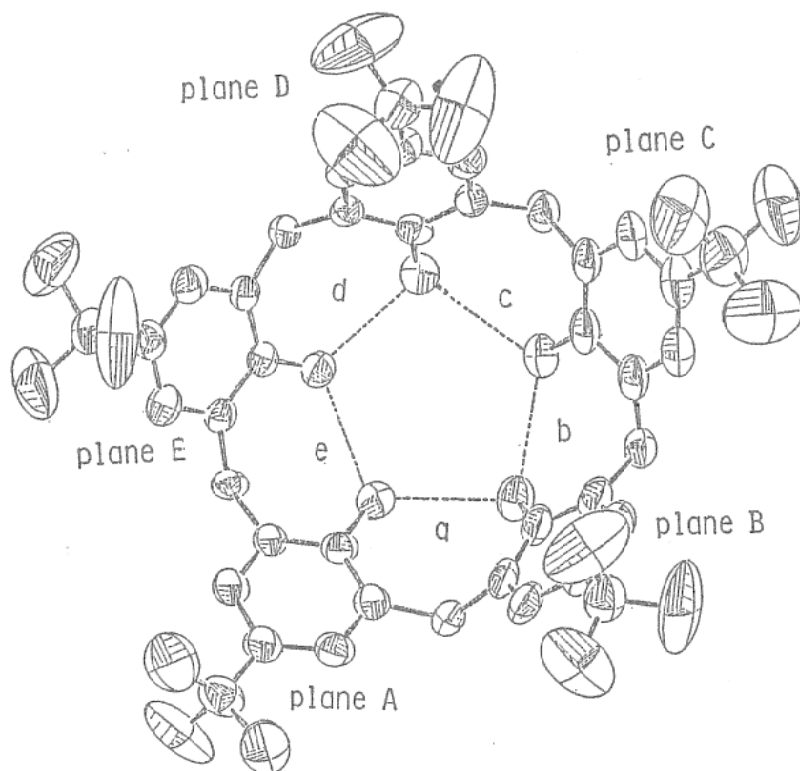


図 2

表2 Calix[n]arene の ^1H NMR スペクトル

n	ppm			Ref.	
	OH		CH_2		
4	9, 60s	4, 3br	3, 55br	6	
Bishomo 4	9, 65s	8, 98s	4, 64s	3, 90s	8
5	8, 62s	3, 92br	3, 38br	7	
6	10, 50s		3, 86b	7	
8	9, 60s	4, 38br	3, 56br	7	

Calix 型である⁵⁾。しかし、このサンプルには再結晶溶媒は見いだされなかった。さらに、環状6量体では四塩化炭素が $1/4$ 分子を含む割合となったが、この場合四塩化炭素のハロゲン原子を6量体が各々包接した形になっているのか、または減圧乾燥中に四塩化炭素が順次抜けていったのか、現在のところ不明である。さらに内孔が大きい環状8量体では溶媒はとり込まれていない。

表2に室温中での ^1H -NMR スペクトルの水酸基と核間メチル基のシフト値を示した⁶⁾⁷⁾。環状6量体のみが1重線で他の4, 5, 8量体はABタイプの4重線となっていることから、6量体の方が分子内反転がしやすいものと思われる。しかし、温度を上げて測定すると4重線から1重線に変わっていくことから、高温ではいずれも分子内反転が自由になっていることを示している。水酸基のシフト値は4員環と8員環は一致しているが、環員数によってシフト値は異なっており、水素結合の程度にも差異があることを示している。

以上のように、環状化合物 (Calix[n]arene) はその構造や機能性への興味、さらにこれらの

誘導体の合成による新規化合物への展開、利用が考えられ、この分野における研究開発が待たれている。

文 献

- 1) Eur. Plast. News, Sep. 1981. p. 12; 高分子, 31, 87 (1982).
- 2) A. Zinke, E. Ziegler, E. Martinowitz, H. Pichelmayer, M. Tomio, H. W-Zinke, S. Zwanziger, Chem. Ber., 77, 264 (1944).
- 3) J.W. Cornforth, P. D'arcy Hart, G.A. Nicholls, R.J.W. Rees, J.A. Stock, Brit. J. Pharmacol., 10, 73 (1955); J.W. Cornforth, E.D. Morgan, K.T. Potts, R.J.W. Rees, Tetrahedron, 29, 1659 (1973).
- 4) G.D. Andreotti, R. Vangaro, A. Pochini, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 1005.
- 5) 未発表; 結晶回析は本学笠井研究室にて行われている。
- 6) C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc., 103, 3782 (1981).
- 7) A. Ninagawa, H. Matsuda, Makromol. Chem., Rapid Commun. 65 (1982).
- 8) 未発表.