

Gemini 型界面活性剤の合成とそのキャラクタリゼーション

平成 22 年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室

角田 一友

目次

第1章 緒言

第2章 実験

1 10,15-ジヒドロキシル-10,15-ジフェニルテトラエイコサン（化合物 [2]）の合成

1-1 試料及び試薬

1-2 合成手順

2 10,15-ジフェニルテトラエイコサン（化合物 [3]）の合成

2-1 試料及び試薬

2-2 合成手順

3 10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤(化合物 [4])の合成

3-1 試料及び試薬

3-2 合成手順

4 CMC の決定

4-1 蛍光プローブ法

4-2 電気伝導度測定

4-3 表面張力測定

第3章 結果及び考察

1 化合物 [2]の合成

1-1 合成

1-2 精製

2 化合物 [3]の合成

2-1 合成

2-2 精製

3 化合物 [4]の合成

3-1 合成

3-2 精製

4 CMC 測定

4-1 蛍光プローブ法

4-2 電気伝導度測定

4-3 表面張力測定

4-4 CMC 測定結果についての考察

第4章 総括

参考文献

謝辞

第1章 緒言

<緒言>

界面活性剤とは、水になじみやすい親水基と油になじみやすい疎水基を分子内に持つ物質の総称で、両親媒性分子とも呼ばれている。異なる相界面に吸着することにより界面張力を弱めるという性質を持つため、極性物質と非極性物質を均一に混合させる、ぬれ性を向上させる、起泡性を高めるなどという特徴があり、我々の身近に多く存在する。洗剤の主成分で化粧品・塗料などに含まれ、工業的にも幅広く使用されている。

界面活性剤にはアニオン性、カチオン性、ノニオン性などがある。アニオン性界面活性剤は水に溶けると塩基性を示すため、油汚れを落としやすいという特徴がある。石鹼や、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)などがある。SDBSは、石鹼よりはるかに水によく溶け、浸透力や洗浄性に優れているため、各方面で使用される。しかしながら、アルカリ土類金属に接触するとクラフト点の高い2価金属塩となり、洗浄性が極端に劣化する性質がある。カチオン性界面活性剤は親水基として4級アルキルアンモニウムを持つものが多い。一般に、負に帯電している固体表面に強く吸着し、柔軟性、帯電防止性、殺菌性などの性質がある。ノニオン性界面活性剤は酸やアルカリ、水の硬度の影響を受けにくいという特徴がある。

水に界面活性剤を加えていくと、ある一定の濃度（臨界ミセル濃度：CMC）に達するまでは表面張力が下がり続けるが、それを超えると表面張力が下がらなくなり、水中にミセルが形成されるようになる。ミセルを形成することで疎水性物質を可溶化・分散させるので、この値が小さいほど界面活性剤としての能力が高いとされている。Gemini型界面活性剤とは通常の一鎖一親水基型の界面活性剤二分子がスパーサーにより親水基もしくはその付近で連結された構造を有する界面活性剤(Figure 1.1.)であり、CMCが通常の一鎖一親水基型の界面活性剤に比べ最低でも1-2桁小さい、より効果的に界面張力を下げるなどという特徴がある。

よって、環境負荷の軽減や、コスト削減などの面で注目されているが、Gemini型界面活性剤の研究はまだ発展途上であり、その構造と物性との関係については不明な点が多く、実用

化には至っていない。

また、Gemini 型界面活性剤の報告の多くはカチオン性であり、アニオン性の Gemini 型界面活性剤の報告は少ない。

そこで、本研究ではアニオン性 Gemini 型界面活性剤の特性が比較しやすい様、アニオン性の Gemini 型界面活性剤の中でも、一般的によく調べられているドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと構造が同じで、対応する炭素数を持つことや、ベンゼン環への付加反応により別の官能基への変換も可能であることから、Figure 1.2.のような Gemini 型アニオン性界面活性剤を合成した。

イオン性界面活性剤のキャラクタリゼーションの方法としては CMC、表面張力、クラフト点、相挙動の観察、ミセルの大きさ・会合数の測定など、数多くある。今回はそのなかでも最も基本かつ重要である CMC 測定と Wilhelmy 法による表面張力測定を行った。

CMC の測定方法は、表面張力測定以外にも数多くの方法が知られている。例えば、色素法、粘度測定、蛍光プローブ法、電気伝導度測定などがある。その中でも今回蛍光プローブ法と、電気伝導度測定により CMC を決定した。

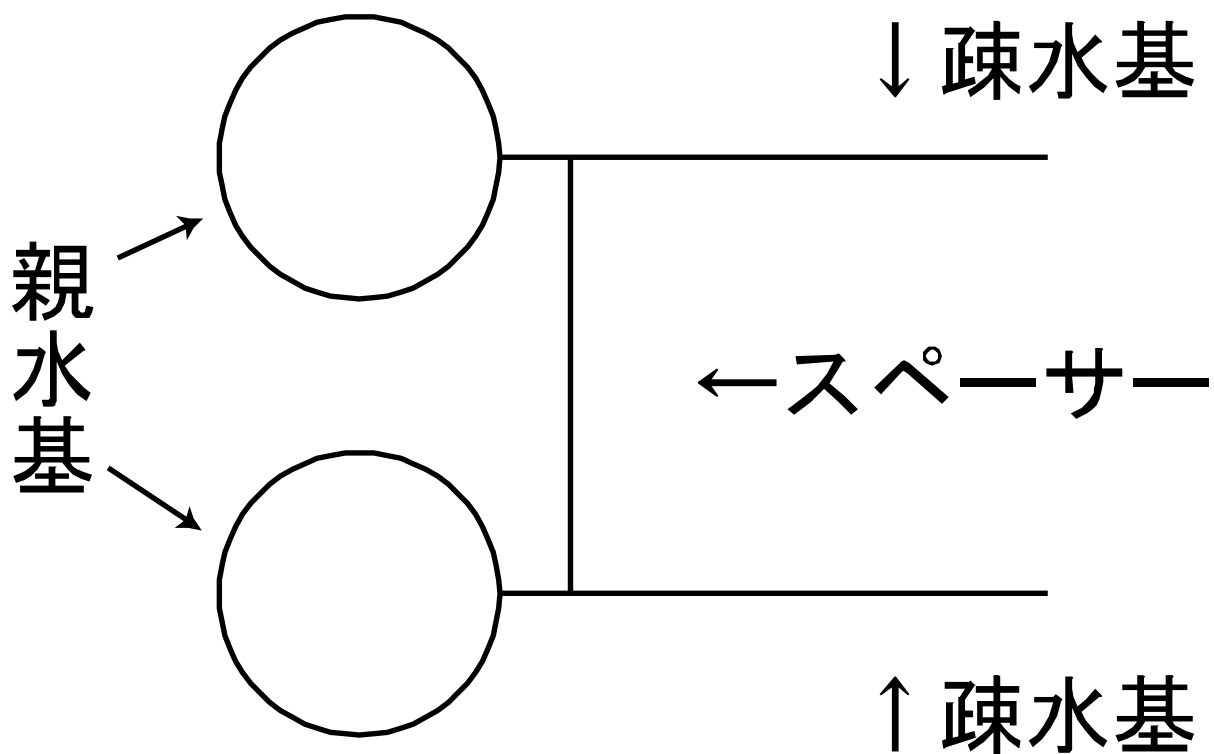


Figure 1.1. Gemini 型界面活性剤の模式図

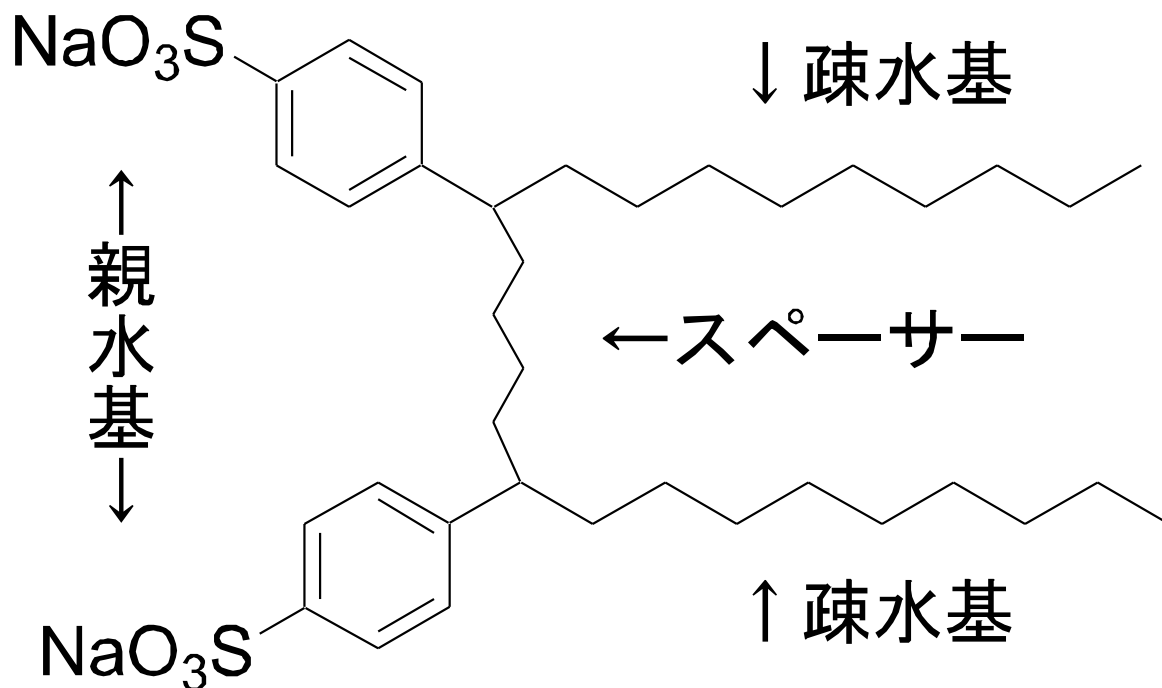


Figure 1.2. 10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤の構造式

第2章 合成方法

この合成は Schem 1. に示す 3 段階の反応で得られる。

1 10,15-ジヒドロキシル-10,15-ジフェニルテトラエイコサン (化合物 [2]) の合成

1-1 試料及び試薬

デカノフェノン	(東京化成工業株式会社)
マグネシウム (粉末)	(ナカライテスク株式会社)
1,4-ジブロモブタン	(東京化成工業株式会社)
ジエチルエーテル	(和光純薬工業株式会社)
水素化カルシウム	(和光純薬工業株式会社)
塩化カルシウム	(ナカライテスク株式会社)
硫酸マグネシウム	(ナカライテスク株式会社)
塩酸 (35%)	(ナカライテスク株式会社)
炭酸ナトリウム	(ナカライテスク株式会社)

このうち、マグネシウムとジエチルエーテルは下記合成手順 (① - ③) の方法で精製してから使用し、それ以外の試薬はそのまま使用した。

1-2 合成手順

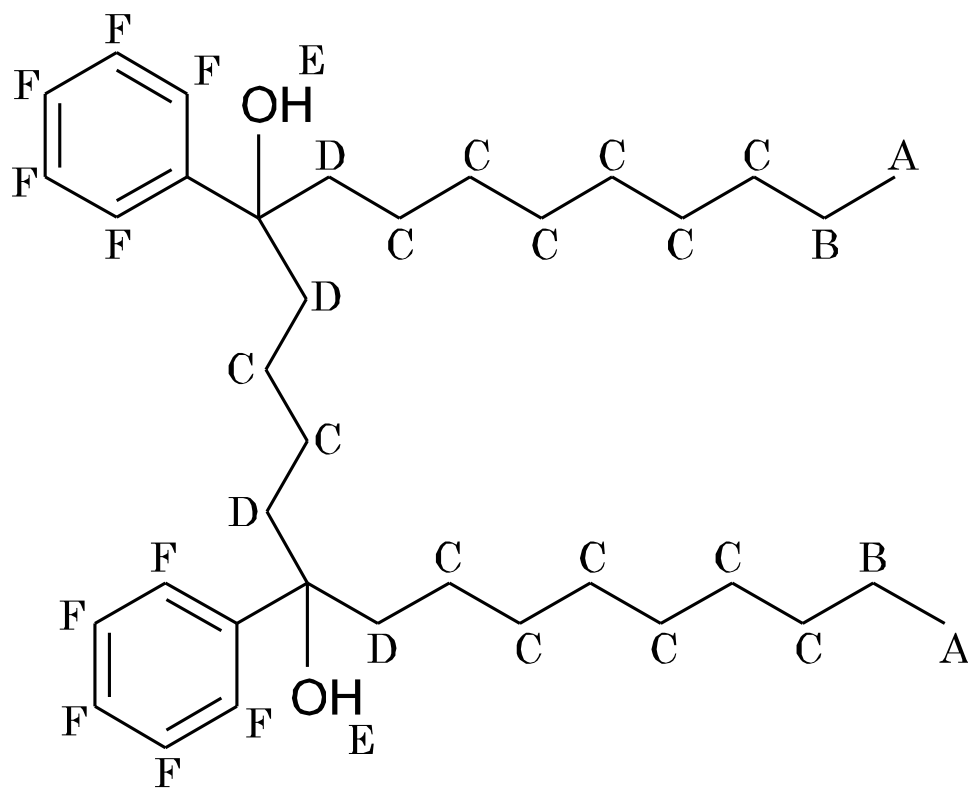
- ① ジエチルエーテル 350 mL の入った 500 mL ナスフラスコを氷浴につけ、水素化カルシウムを約 5 g 加え、塩化カルシウム管をつけ 6 時間攪拌した。装置内を窒素で置換したあと常圧蒸留した。ジエチルエーテルの沸点は 34.5 °C と低く、水道水の温度では液化凝縮しにくいので氷浴を通した水をリービッヒ冷却生に流して管内を冷却した。
- ② マグネシウム 4.0 g (0.17 mol) を 0.20 M 塩酸 200 mL 中で攪拌し、表面の酸化被膜を溶かし除去した。

- ③ テフロン製の攪拌子を入れた 1 L 丸底三つ口フラスコに②のマグネシウムを入れ、水浴で 80°C に加熱し真空乾燥を行い、マグネシウムに付着している水分を除去した。
- ④ 三つ口フラスコに 100 mL 滴下ロートと、窒素風船を取り付けたジムロート冷却器を取り付け、1,4-ジブromobutan 12 g (0.055 mol) / 無水エーテル 125 mL 溶液を 2 時間かけてゆっくり滴下した。
- ⑤ 水浴で 40°C まで加熱し、3 時間攪拌、還流を続けた。
- ⑥ デカノフェノン 25g / 無水エーテル 150mL 溶液を滴下し、3 時間加熱還流を続けた。
- ⑦ 1.75 M 塩酸 200 mL を系に入れ、反応を停止させた。
- ⑧ 溶液を分液ロートに移し水層をエーテルで 3 回抽出、エーテル層を、milli-Q 水、炭酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄した。
- ⑨ エーテル層に残在する水を取り除くために、無水硫酸マグネシウム 15 g を加え 1 時間攪拌した。
- ⑩ 自然ろ過を行い、無水硫酸マグネシウムを取り除いた。溶媒回収装置 RT101 (ヤマト科学株式会社) を取り付けたロータリーエバポレーター RE-46 (ヤマト科学株式会社) でジエチルエーテルを減圧留去し、粗生成物を粘性液体として得た。
- ⑪ ^1H NMR スペクトルで確認後、粗生成物を少量のヘキサンに溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことにより、原料を除去した。充填剤にはシリカゲル (ナカライテスク : カラムクロマトグラフ用 シリカゲル 60 (70-230mesh))、展開溶媒にはヘキサン+ジエチルエーテルの混合溶媒 (wt 比 85:15) を用いた。
- ⑫ シクロヘキサンによる再結晶を行った。粗生成物を少量のシクロヘキサンに溶解させ、 -30°C の冷凍庫で一晩静置し、吸引ろ過により化合物 [2] の結晶を得た。構造は ^1H NMR スペクトルにより確認した。
- ⑬ 結晶化した化合物 [2] はわずかだったため、結晶化せず副生成物のピークが残っていたものについても、次の反応に進めた。

$^1\text{H NMR}$

δ (ppm), in CDCl_3

0.86	(t, $J = 6.8$ Hz, 6H)	A
0.91 - 1.07	(m, 4H)	B
1.11 - 1.29	(m, 28H)	C
1.69 - 1.80	(m, 8H)	D
1.62	(t, $J = 5.4$ Hz, 2H)	E
7.18 - 7.31	(m, 10H)	F



2 10,15-ジフェニルテトラエイコサン (化合物 [3])の合成

2-1 試料及び試薬

化合物 [2]

1,4-ジオキサン	(ナカライテスク株式会社)
過塩素酸 (70%)	(シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社)
パラジウム炭素 (5% Pd)	(シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社)
水素	(住友精化株式会社)

購入した試薬はそのまま使用した。

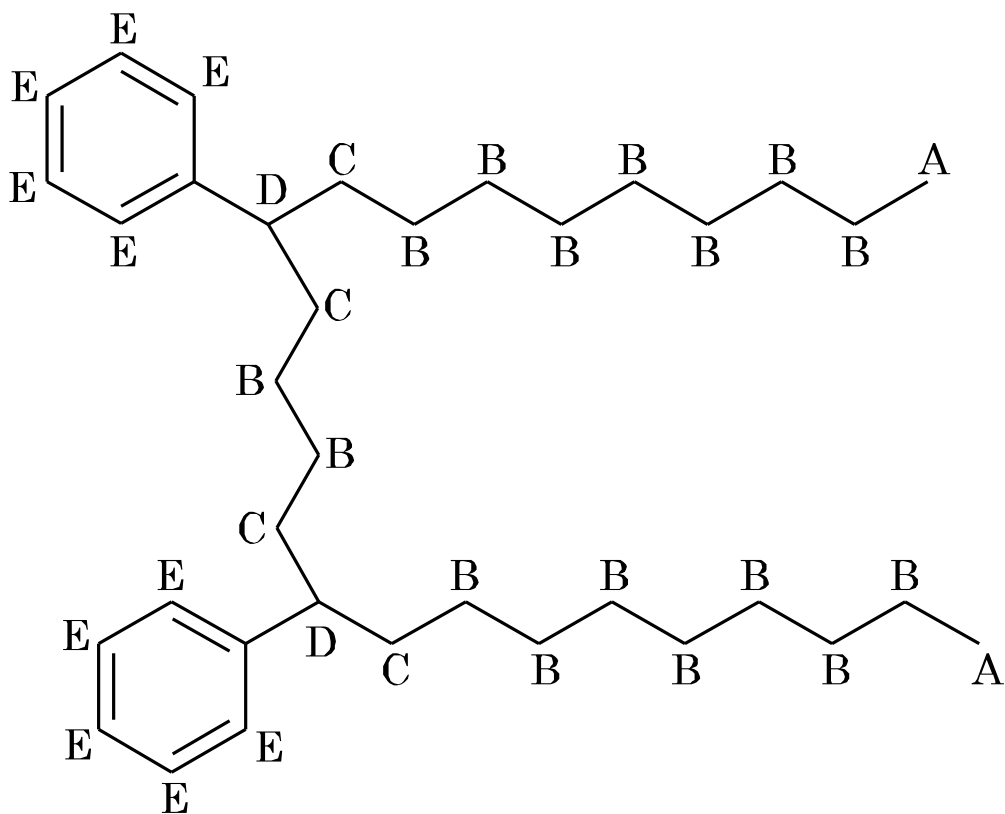
1-2 合成手順

- ① テフロン製の攪拌子を入れたオートクレーブに 化合物 [2] 5.38 g (0.0103 mol) と 1,4-ジオキサン 20.58 mL と過塩素酸 0.4 mL とパラジウム炭素 0.62 g を入れ、密閉してから水素を容器内に満たした (8 Bar)。
- ② 1 時間ほど攪拌したところ、オートクレーブの圧力メーターで反応に使われるであろう量の水素 (0.020 mol) の減少を確認後、常圧に戻し反応を停止させた。
- ③ 反応液をろ過し、ヘキサンと水でパラジウム炭素を洗った。ろ液を 3 回ヘキサンで抽出し、残在する水を取り除くために、有機層に無水硫酸マグネシウム 10 g を加え 1 時間攪拌した。
- ④ 自然ろ過を行い、無水硫酸マグネシウムを取り除いた。ロータリーエバポレーターで溶媒を減圧留去し、粗生成物を得た。
- ⑤ ^1H NMR スペクトル、シリカゲル薄層クロマトグラフィーにより原料が含まれている事を確認した。そこで少量のヘキサンに溶解させ、カラムクロマトグラフィーで原料を除去した。充填剤にはシリカゲル、展開溶媒にはヘキサンを用いた。
- ⑥ ヘキサンによる再結晶を行った。粗生成物を少量のヘキサンに溶解させ、 -30°C の冷凍

庫で一晩静置し、吸引ろ過により結晶を得た。

- ⑦ 副生成物のピークが完全になくなるまで再結晶を繰り返し、化合物 [3] を得た。構造は ^1H NMR スペクトルにより確認した。

^1H NMR	δ (ppm), in CDCl_3	
	0.86	(t, $J=5.4$ Hz, 6H) A
	0.95 - 1.35	(m, 32H) B
	1.35 - 1.60	(m, 8H) C
	2.33 - 2.44	(m, 2H) D
	7.05 - 7.27	(m, 10H) E



3 10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤の合成

3-1 試料及び試薬

化合物 [3]

発煙硫酸 (25% SO₃) (ナカライテスク株式会社)

硫酸 (98%) (ナカライテスク株式会社)

塩酸 (35%) (ナカライテスク株式会社)

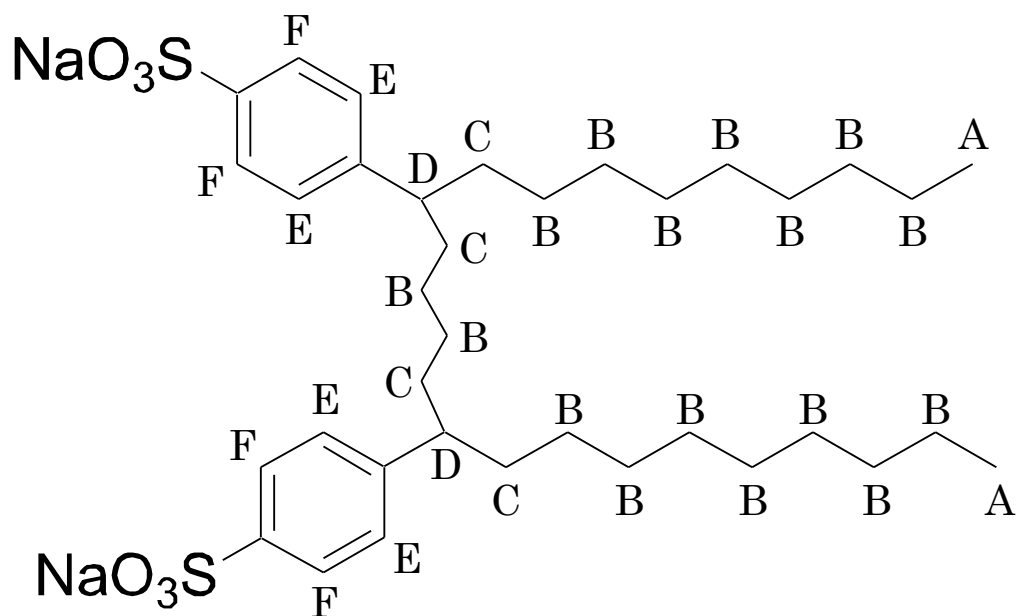
水酸化ナトリウム (ナカライテスク株式会社)

購入した試薬はそのまま使用した。

3-2 合成手順

- ① テフロン製の攪拌子を入れたナスフラスコに 化合物 [3] 6.47g (0.013mol) と発煙硫酸 (25% SO₃) 10g と硫酸 2.5g を入れ、窒素風船を取り付け容器内を窒素で置換した。
- ② 温度を 45°C に設定し、3 時間加熱還流した。
- ③ 9%水酸化ナトリウム水溶液 100mL へ反応溶液を滴下し中和させた。
- ④ pH 試験紙にて、溶液の pH を確認しながら、塩基性になるまで③に 9%水酸化ナトリウム水溶液を加えていった。
- ⑤ 一晩冷蔵庫で静置した。
- ⑥ 溶液にイソプロパノールを加え、塩を析出させ、ろ過により除去した、ロータリーエバポレーターにて溶液を濃縮させ、再びイソプロパノールを加え、塩を析出させた。
- ⑦ この操作を溶液の黄色味がなくなるまで繰り返し、イソプロパノールによる再結晶を行った。溶液を -30°C の冷凍庫で一晩静置し、吸引ろ過により淡黄色の結晶を得た。
- ⑧ 得た結晶を少量の水に溶解させ、多量のイソプロパノールに溶解させ、溶液を -30°C の冷凍庫で一晩静置し、吸引ろ過により白色結晶を得た。構造は ¹H NMR スペクトルにより確認した。

$^1\text{H NMR}$	δ (ppm), in CD_3OD		
	0.84 - 0.92	(t, $J = 6.8$ Hz, 6H)	A
	1.05 - 1.32	(m, 32H)	B
	1.42 - 1.65	(m, 8H)	C
	2.42 - 2.53	(m, 2H)	D
	7.16	(d, $J = 8.1$ Hz, 4H)	E
	7.76	(d, $J = 8.1$ Hz, 4H)	F



4 CMC 測定

次の3つの方法で 25℃でのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) と 10-4-10 Gemini 型界面活性剤の CMC を測定した。

4-1 蛍光プローブ法

ピレンの蛍光スペクトルを測定すると、通常5つの異なるピークが現れる。373nm 付近に現れる1番目のピーク強度(I_1)は環境の極性が大きくなるほど高まり、384nm 付近に現れる3番目のピーク(I_3)強度は環境によって変化しない。界面活性剤ピレン溶液中で、界面活性剤がミセルを形成すると、ピレンがミセルの中心に入り込み、環境が親水性から疎水性に置かれることとなり、 I_1 の強度が小さくなる。

したがって、1番目と3番目のピークの比(I_1 / I_3)をプロットし、その屈曲点を見積もることによって界面活性剤の CMC を求めることができる。

・測定条件

蛍光剤 ピレン 0.5 μ M

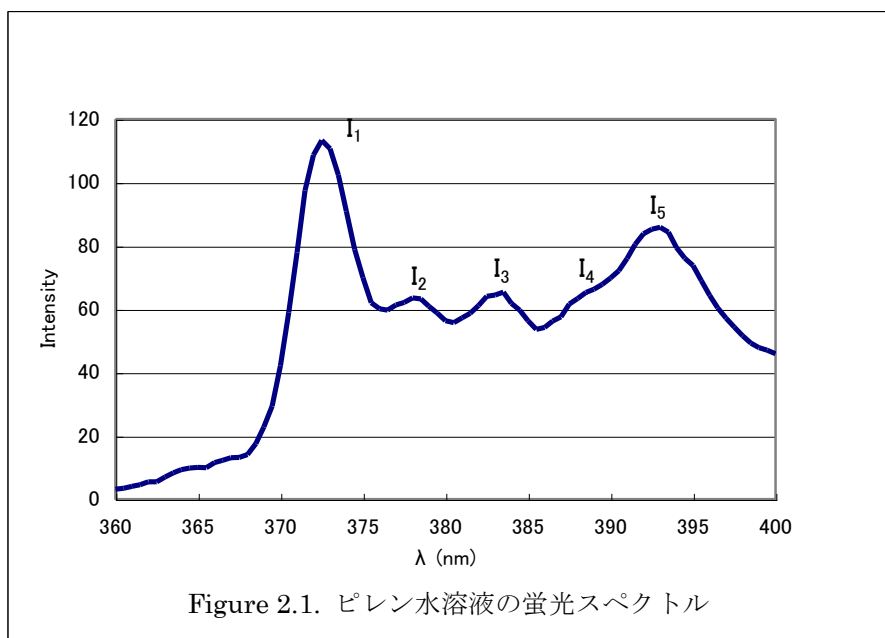
励起波長 336 nm

走査範囲 360 - 420 nm

励起側バンド幅 10 nm

蛍光側バンド幅 1.5 nm

温度 : 25℃



4-2 電気伝導度

界面活性剤溶液の比電導度または当量電導度を縦軸に取り、濃度を横軸にとる。界面活性剤水溶液の電導度-濃度曲線はふつう明瞭な屈折点をもち、この点でミセルの精製が急激に始まる。その濃度が CMC である。

4-3 表面張力測定

水に界面活性剤を加えていくと、表面張力がだんだん小さくなっていく。そして、さらに濃度を上げていき CMC 以上になると、空気水界面がすべて界面活性剤の分子に覆われ、吸着できなくなり、水中でミセルを形成し始めるので、それ以上表面張力が下がらなくなる。

Wilhelmy 法による動的表面張力測定により、CMC 測定を試みた

Figure 2.2.に示すように薄いプレートを手相の液体中に吊るして、上向き力 P を電子天秤などを用いて直接測定する。上向き力 P 、下向き力 Mg と表面張力 $L\gamma$ であって、釣り合いの状態では

$$P = Mg + L\gamma \cos \theta$$

が成り立つ。 L はプレートの水平断面の周囲の長さである。

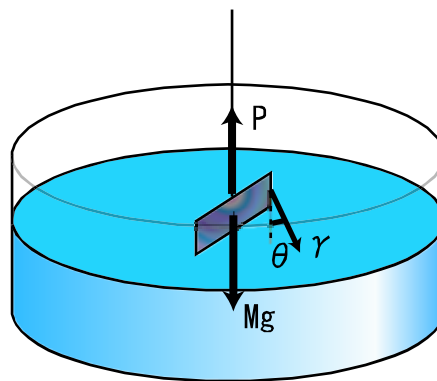
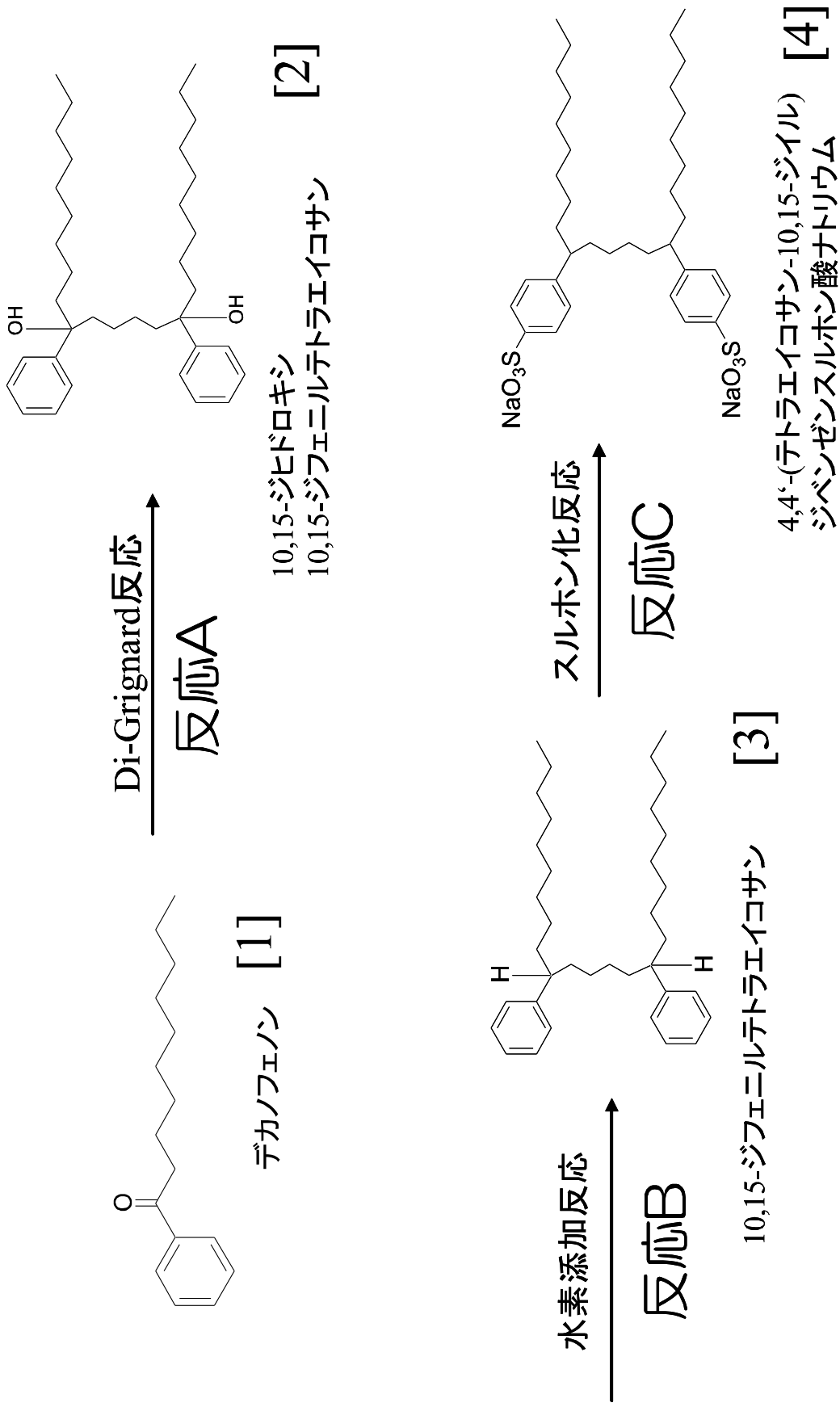


Figure 2.2. Wilhelmy 法の概念図



Scheme 1. 合成プロセス

第3章

1 化合物 [2]の合成

1-1 合成

今回、次のように仕込み量を変え、化合物 [2] の合成を行った。

Table 3.1.

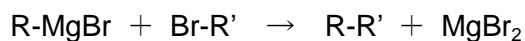
	Run 1		Run 2		Run 3		Run 4		Run 5	
	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol
マグネシウム	0.68	0.028	3.00	0.15	6.04	0.25	3.93	0.16	6.04	0.25
1,4-ジブロモブタン	2.38	0.011	11.98	0.06	16.52	0.08	9.52	0.04	17.28	0.08
デカノフェノン	4.80	0.027	25.00	0.14	50.00	0.22	25.00	0.11	50.00	0.22
粗収量	4.67	0.0089	26.81	0.0513	56.03	0.1072	27.48	0.0526	53.52	0.1024
カラム後	0.75	0.0014	16.93	0.0324	19.9	0.0381	13.02	0.0249	15.29	0.0292
カラム後収率	12%		59%		50%		56%		38%	

・マグネシウムの塩酸処理について

マグネシウム粉末を未精製なまま用いた場合、grignard 反応の進行が見られないことがあった。これは、マグネシウムの表面に酸化皮膜ができたためであると考えたので、用いたマグネシウムは系内で塩酸処理し、減圧乾燥させた後に反応に用いた。

・1,4-ジブロモブタンのエーテル溶液の滴下スピードについて

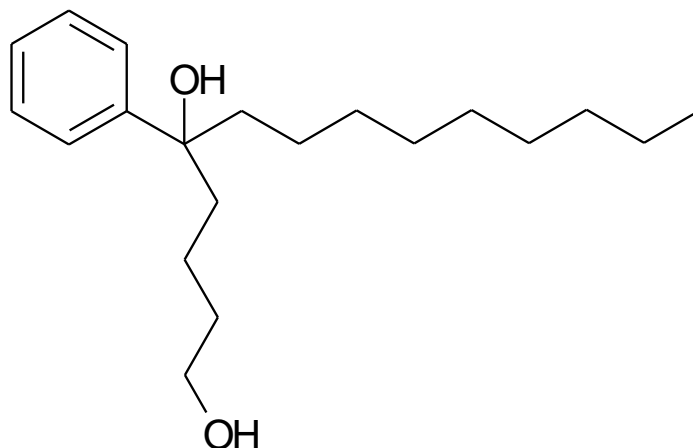
滴下時間を 30 分に短縮した場合、白色の粉末状の物質が多く系内に発生した。これは次のようなカップリング反応が起こってしまい、有機溶媒に不溶な塩(MgBr₂)ができていると考えたからである。



系内の 1,4-ジブロモブタン濃度を上げすぎないように、十分な時間をかけることを心がけた。

・ デカノフェノン / 1,4-ジブロモブタンの仕込み量比について

1,4-ジブロモブタンに対して 2.3 当量のデカノフェノンを用いて行ったが、副生成物として下図の構造の化合物が生成していることが考えられた。



これは、di-grignard 試薬の内一方のみが反応したものであるため、デカノフェノンを増やすことで、収率の向上が考えられた。そこで、2.3 当量から 2.8 当量へデカノフェノンを増加させ行った。しかし、この副生成物の割合は変化しなかった。

デカノフェノンに対しての 1,4-ジブロモブタンの仕込み量比は、2.3 当量で十分である。grignard 試薬の純度向上や、反応時間の延長により解決すると考えられるが、今回は更なる検討は行わなかった。

1-2 精製

文献記載の方法は減圧蒸留であったが、高真空下(0.05mmHg, 180-200°C)で行わなければならないので、Run 1 にて得られた粗生成物を用いて、いくつか他の方法を検討した。

・減圧留去

粗生成物が粘性液体として得られ、¹H NMR スペクトルにより、大半の不純物が原料であるデカノフェノン (bp 168 °C / 5 mmHg) (Figure 3.1. 組成生物 : 2.9, 7.4 – 8.0 ppm) であり、分子構造・分子量より化合物[2]の沸点は極めて高いと考えたので、3mmHg, 220°C で原料の除去を試みた。

¹H NMR スペクトルより、減圧留去では大半の原料は除けたが完全には除けなかったことがわかった。また、その他の不純物も除くことができず、更に化合物 [2] 自体が脱水シアルケン化した化合物に帰属されるピークも見られた (Figure 3.1. 減圧留去後 : 5.2 - 5.7 ppm) ので、精製方法としては適さない。

・カラムクロマトグラフィー

別の方法として化合物[2]は OH 基を持ち、C=O 基を持つ原料と比べ極性が高いと考えられ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離が可能だと考えた。シリカゲル TLC (展開溶媒 : ヘキサン+ジエチルエーテル (wt 比 85:15)) で確認すると、原料と[2]のスポットが分離したため (Rf 原料 : 0.33 化合物 [2] : 0)、原料の除去を試みた。

まず、展開溶媒で、原料成分(Rf:0.33)を除去した後に、展開溶媒を酢酸エチルに変更し、化合物[2]を回収した。

原料を含めて多くの成分の分離に成功したが、まだ若干の不純物を含むものとなった。

・再結晶

さらなる純度向上のために再結晶処理を試みた。

以下の溶媒に化合物[2]を溶解させ、-30℃で静置した。

Table 2.

Fr.No.	溶媒	サンプル量(g) ^{*1}	溶媒量(g) ^{*1}	溶媒/サンプル ^{*1}	-30度での状態 ^{*2}
Fr.0	エタノール	-	-	-	-
Fr.1	メタノール水	1.54	-	-	2層に分離
Fr.2	メタノール	1.95	4.99	2.56	-
Fr.3	イソプロパノール	0.93	8.41	9.04	-
Fr.4	1,2-ジクロロエタン	1.3	-	-	-
Fr.5	ヘキサン	1.85	0.2	0.11	-
Fr.6	ジエチルエーテル	2.24	0.28	0.13	-
Fr.7	DMF	1.82	0.6	0.33	-
Fr.8	シクロヘキサン	1.25	0.6	0.48	溶媒ごと固まった
Fr.9	シクロヘキサノン	1.26	1.18	0.94	-
Fr.10	THF	1.57	1.29	0.82	-
Fr.11	1,4-ジオキサン	1.14	0.75	0.66	-
Fr.12	アセトン	0.81	0.72	0.89	-
Fr.13	アセトニトリル	0.32	0.41	1.28	-
Fr.14	Blank	-	-	-	-

*1・・・「-」は秤量していない

*2・・・「-」は変化なし

溶媒ごと固まったシクロヘキサン溶液を常温に戻したところ、結晶が析出していることがわかり、2回再結晶を行ったところ純粋な化合物 [2]が得られた。また、結晶としての回収率はおおよそ 30%であり、純度は向上したが、収率は低かった。

次の水素添加反応に未結晶化部分を用いて、全収率の向上を試みた。

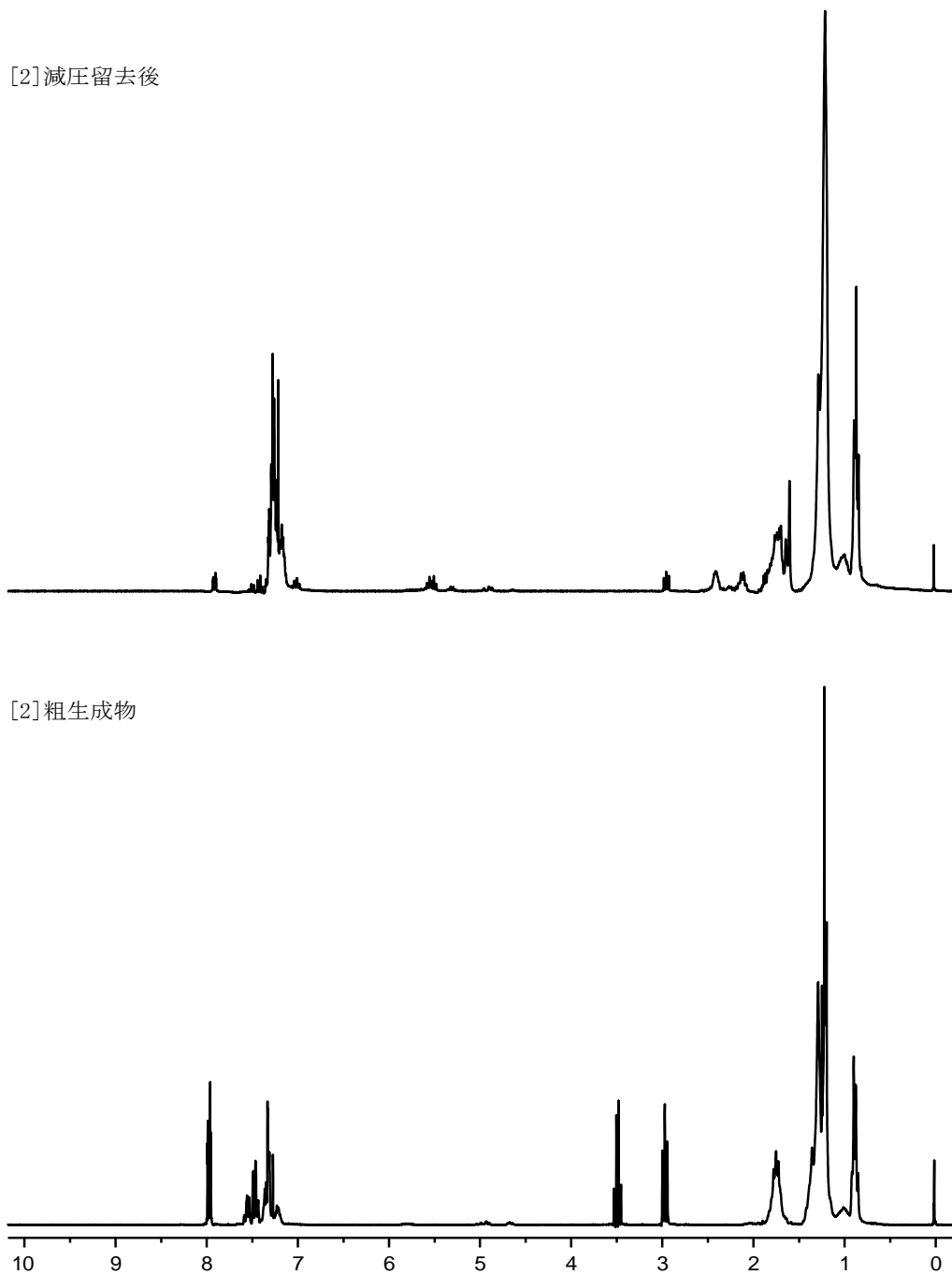


Figure 3.1. 減圧留去後[2] の ^1H NMR スペクトル

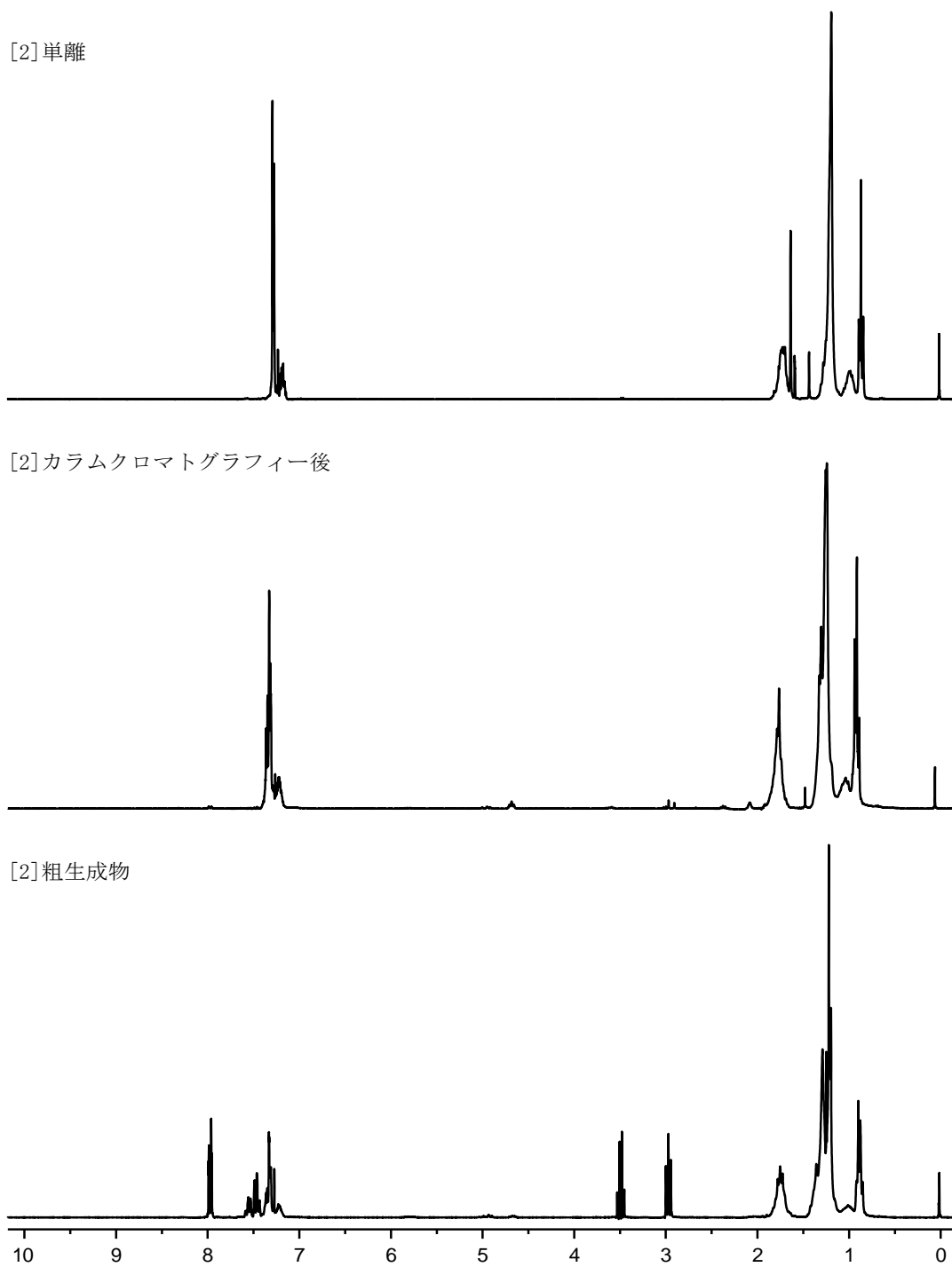


Figure 3.2. 化合物[2]の ^1H NMR スペクトル

2 化合物 [3]の合成

2-1 合成

今回、次のように仕込み量を変え、化合物 [3] の合成を4回行った。

Table 3.

	Run 1		Run 2		Run 3		Run 4	
	g	mol	g	mol	g	mol	g	mol
化合物[2]	5.38	0.010	3.560	0.007	5.710	0.011	16.150	0.031
Pd/C	2.38		0.60		0.70		1.80	
過塩素酸	0.4mL		0.4mL		0.45mL		1.2mL	
反応溶媒量*	20.00mL		23.00 mL		22.84 mL		60.00 mL	
PH ₂ /反応時間	8Bar/2h		9.5Bar/1.5h		1Bar/18h		9.3Bar/2h	
理論量	5.05	0.010	3.34	0.007	5.36	0.011	15.16	0.031
粗収量	4.97	0.0101	3.18	0.0065	6.02	0.0123	14.88	0.0303
カラム後	—	—	3.15	0.0064	4.17	0.0085	9.55	0.0195
カラム後収率	0.98		0.94		0.78		0.63	
単離	0.70g		4.56g				6.47g	
収率	14%		53%				27%	

* - 反応溶媒は反応1回目は酢酸。2-4回目は1,4-ジオキサンで行った。

文献記載の方法で Run 1 を行ったが、副生成物が多く発生してしまった。溶媒である酢酸に生成物の溶解性が悪く、触媒表面上で吸着し続け、副反応が進行したのと考えられた。そこで溶媒をより親水性の高い1,4-ジオキサンに変更して行ったところ、副生成物が減った。(Figure 3.3.)

また、常圧での反応も試みた (Run 3)。反応は進行したが、反応時間が長かったためか副生成物のピークが多くなってしまった。副生成物は再結晶によって除けたが、多少収率が下がってしまったので、高圧で一気に反応させた方がよいと考えられる。

前工程での化合物[2]とその副生成物を含んでいる未結晶化部分の反応も試みた(Run 4)。反応は進行したものの、収率は低く、やはり前工程での精製が重要であろう。

2-2 精製

カラムクロマトグラフィーと再結晶により、単離を試みた。(Figure 3.4.)

・カラムクロマトグラフィー

原料の OH 基を H 基に置換しているため、双方の極性の違いはかなり大きいと考えられたことから、カラムクロマトグラフィーにて原料の除去を試みた。シリカゲル TLC (展開溶媒: ヘキサン) により原料[2]と化合物[3]のスポットを分けることに成功したため (Rf 原料: 0 化合物 [3]: 0.3)、原料の除去を試みた。

・再結晶

得られた化合物[3]は粘性液体であったが、冷却することで白色固体になったので、ヘキサン (-30°C) で再結晶を行った。

上記手順によって化合物[3]の単離に成功した

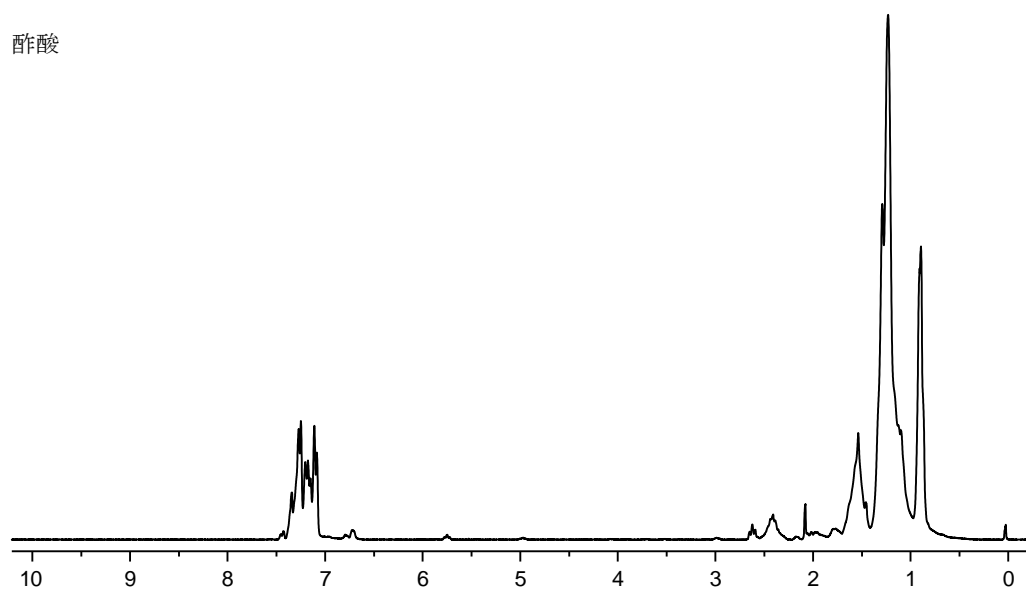
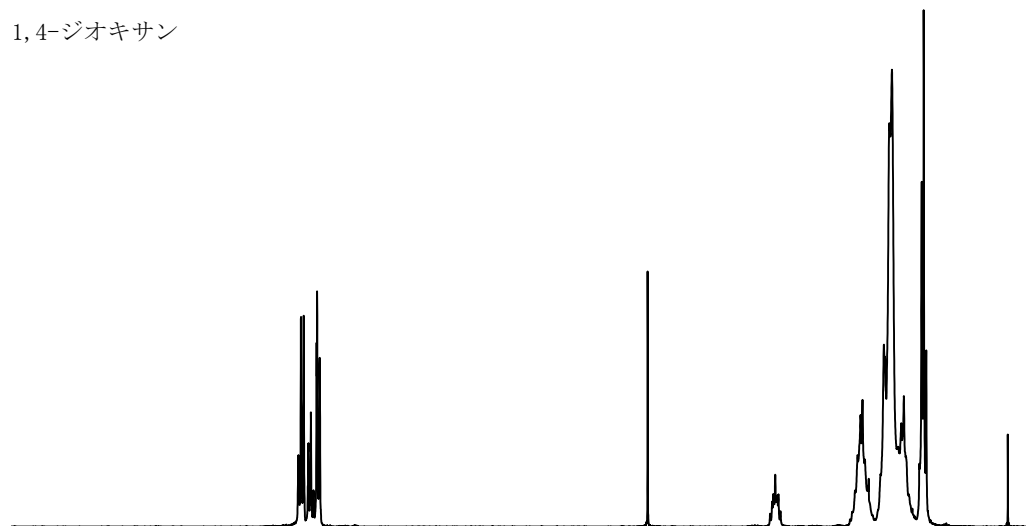


Figure 3.3. [3]反応溶媒による副生成物の発生量の差

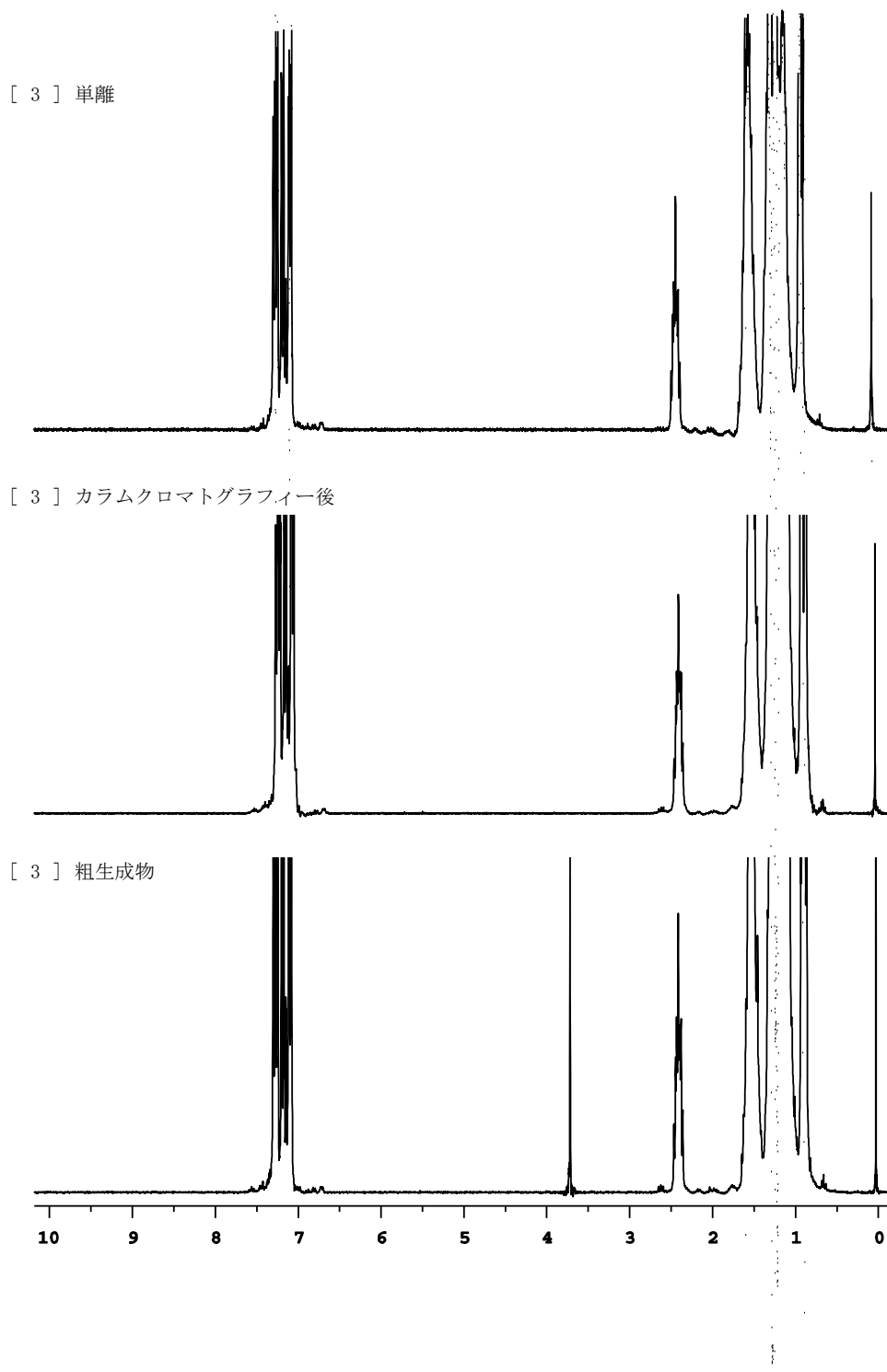


Figure 3.4. 化合物[3]の ^1H NMR スペクトル

3 化合物 [4]の合成

3-1 合成

Table 4.

	Run 1		Run 2		Run 3	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol
化合物[3]	0.70	1.43	4.56	9.29	6.47	13.18
発煙硫酸(25% SO ₃)	2.00	21.56(6.25)	9.14	98.51(28.56)	10.00	107.73(31.25)
濃硫酸	-	-	-	-	2.50	-
粗収量	-	-	1.03	1.48	4.08	5.85
粗収率	-		16%		44%	
収量	-		1.20g (1.72mmol)			
収率	-		7.70%			

- ・発煙硫酸の SO₃ 濃度の調整

Run 1, 2 では購入した発煙硫酸(25% SO₃)をそのまま使用していたが、文献記載の方法では、発煙硫酸(20% SO₃)を使用していたので、Run 3 では発煙硫酸(25% SO₃)に濃硫酸を加えて、SO₃濃度を 20%に調整して使用した。粗収率より、Run 3 の方法を用いた方が純度が高かった。

3-2 精製

合成後の処理をいくつか検討した

- ・エマルション層の回収

水酸化ナトリウム水溶液で中和させた後、溶液を分液ロートに移し、ヘキサンとメタノールを加え、分液ロートを振ると、ヘキサン層、エマルション層、水層の3つの層に分かれたので、ヘキサン層と水層を除くことで原料と塩を除いた。

- ・イソプロパノールによる抽出

水酸化ナトリウム水溶液で中和させた後、溶液をイソプロパノールに滴下したところ、塩が析出したので、吸引ろ過で塩を取り除いた。その後、ロータリーエバポレーターにて溶液を濃縮させ、再びイソプロパノールを加え、塩を析出させた。この操作を溶液の黄色味がな

くなるまで繰り返した。

前者は塩が完全に除ききれなかった上、化合物[4]が水に溶けてしまい、秤量できないくらい収量が下がってしまった。しかし、後者は繰り返すことによりほぼ塩のみを除くことができ、更にそのままイソプロパノールを加えて冷却することで結晶が析出させることができた。

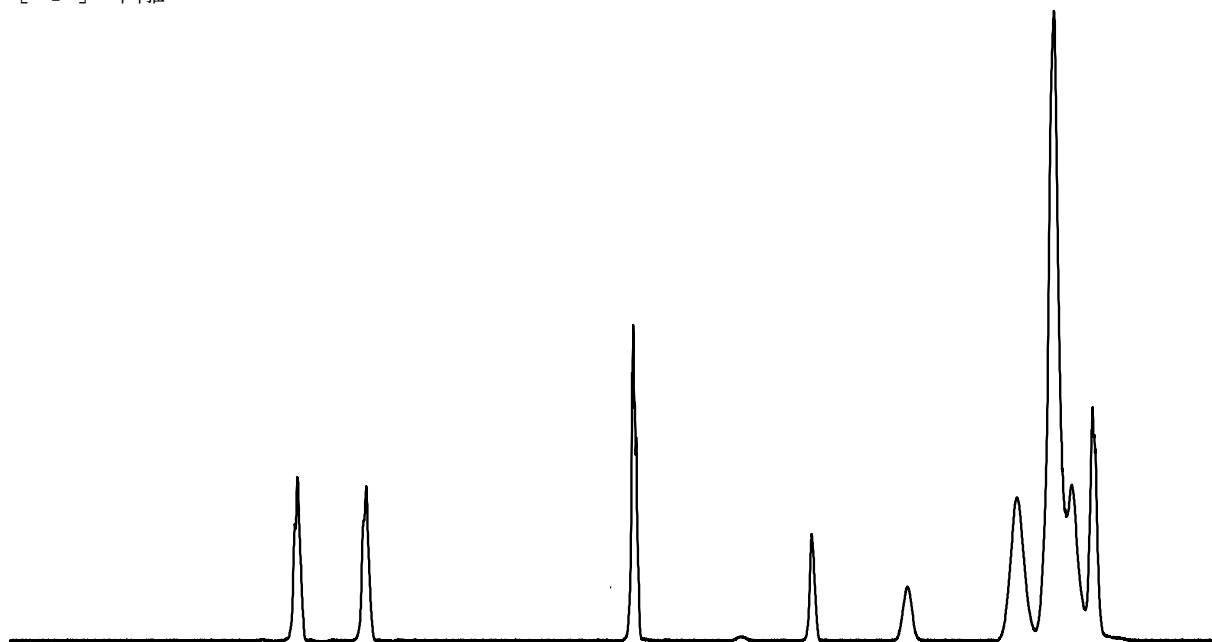
よってこれからも後者の反応溶液をイソプロパノールに溶解させ、塩を析出させる方法が良い。

- ・再結晶

イソプロパノールにより、塩を除去した後、再びイソプロパノールを加え、 -30°C で静置することで結晶が析出した(Figure 3.5. [4]粗生成物)。

$^1\text{H NMR}$ スペクトルより、得られた結晶には副生成物が含まれていたため、もう1度再結晶を行い、単離に成功した(Figure 3.5. [4]単離)。

[4] 単離



[4] 粗生成物

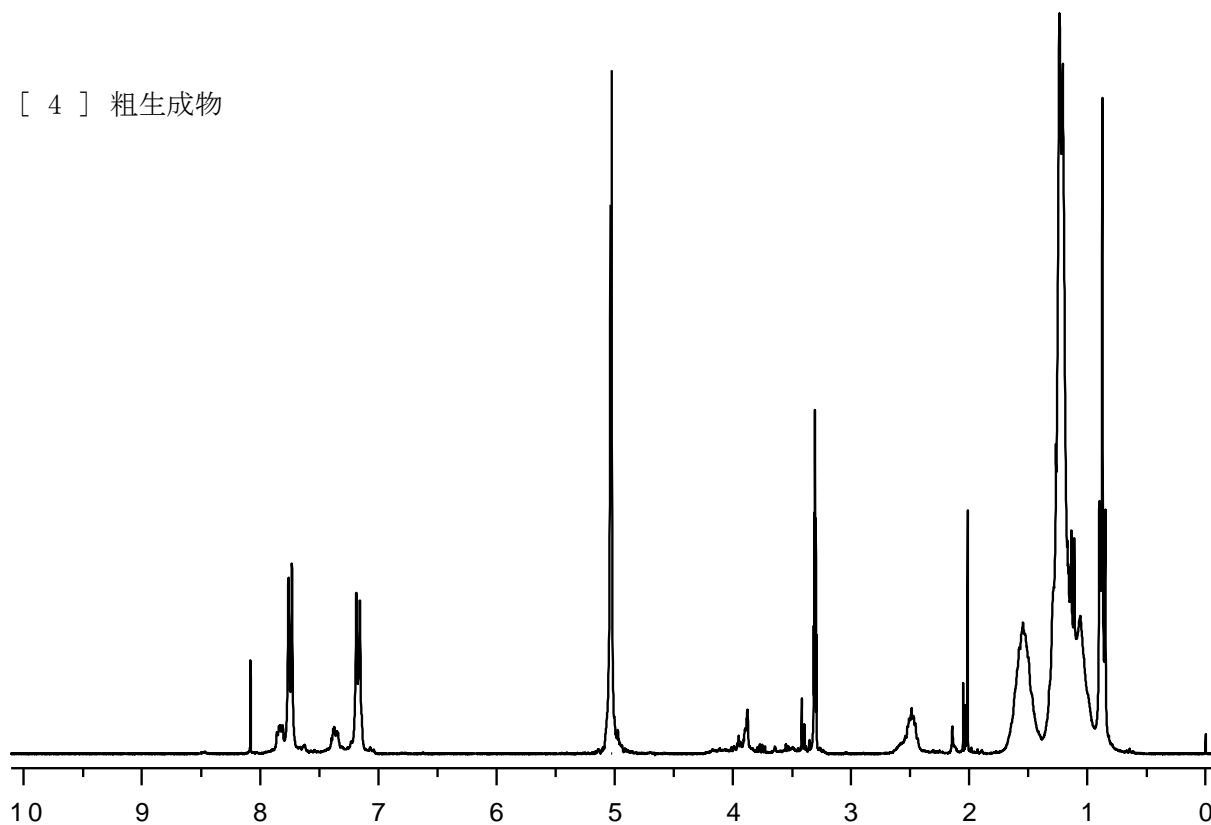


Figure 3.5. 化合物[4]の ^1H NMR スペクトル

4 CMC 測定

4-1 蛍光測定

所定濃度に調製したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)、10-4-10Gemini 型界面活性剤ピレン水溶液を蛍光分光光度計を用いてピレンの 1 番目と 3 番目のピーク強度を測定し、 I_1/I_3 値の濃度依存性から CMC を決定した。

SDBS では 0-40 mM の範囲で測定を行った。0-3 mM までは直線的に I_1/I_3 値の急激な減少が見られた。6-40 mM で I_1/I_3 値の減少はゆるやかになった。0-3 mM と 6-40 mM のそれぞれの直線との交点から CMC を 3.8mM と決定した。

10-4-10 Gemini 型界面活性剤では、0-4 mM の範囲で測定を行った。0-0.25 mM までは I_1/I_3 値の急激な減少したが、0.25-0.8 mM でゆるやかな現象になり、0.8-4mM でさらにゆるやかになった。0-0.25mM と 0.8-4 mM のそれぞれの直線との交点から CMC を 0.35 mM と決定した。

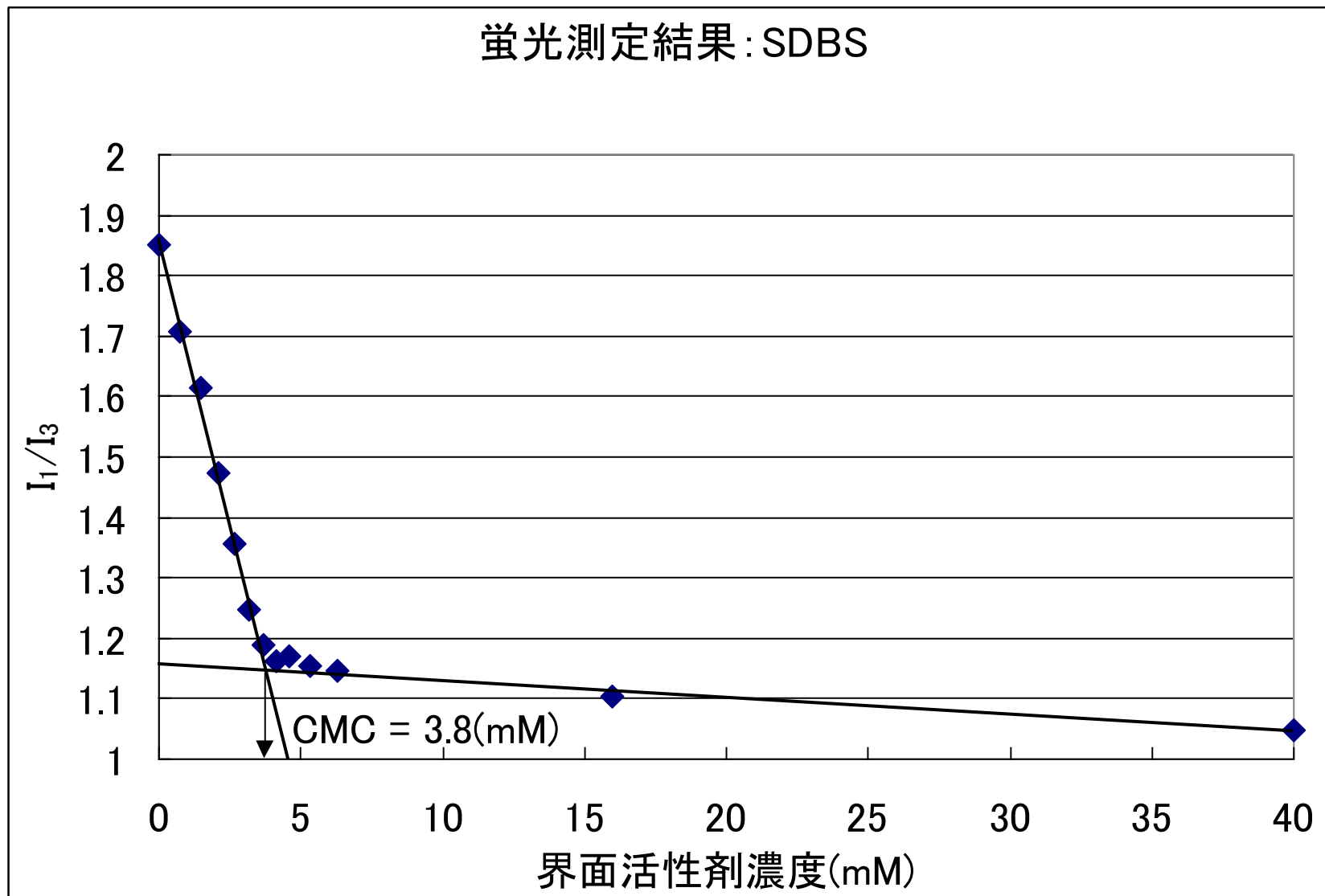


Figure 3.6. 蛍光測定結果 : SDBS

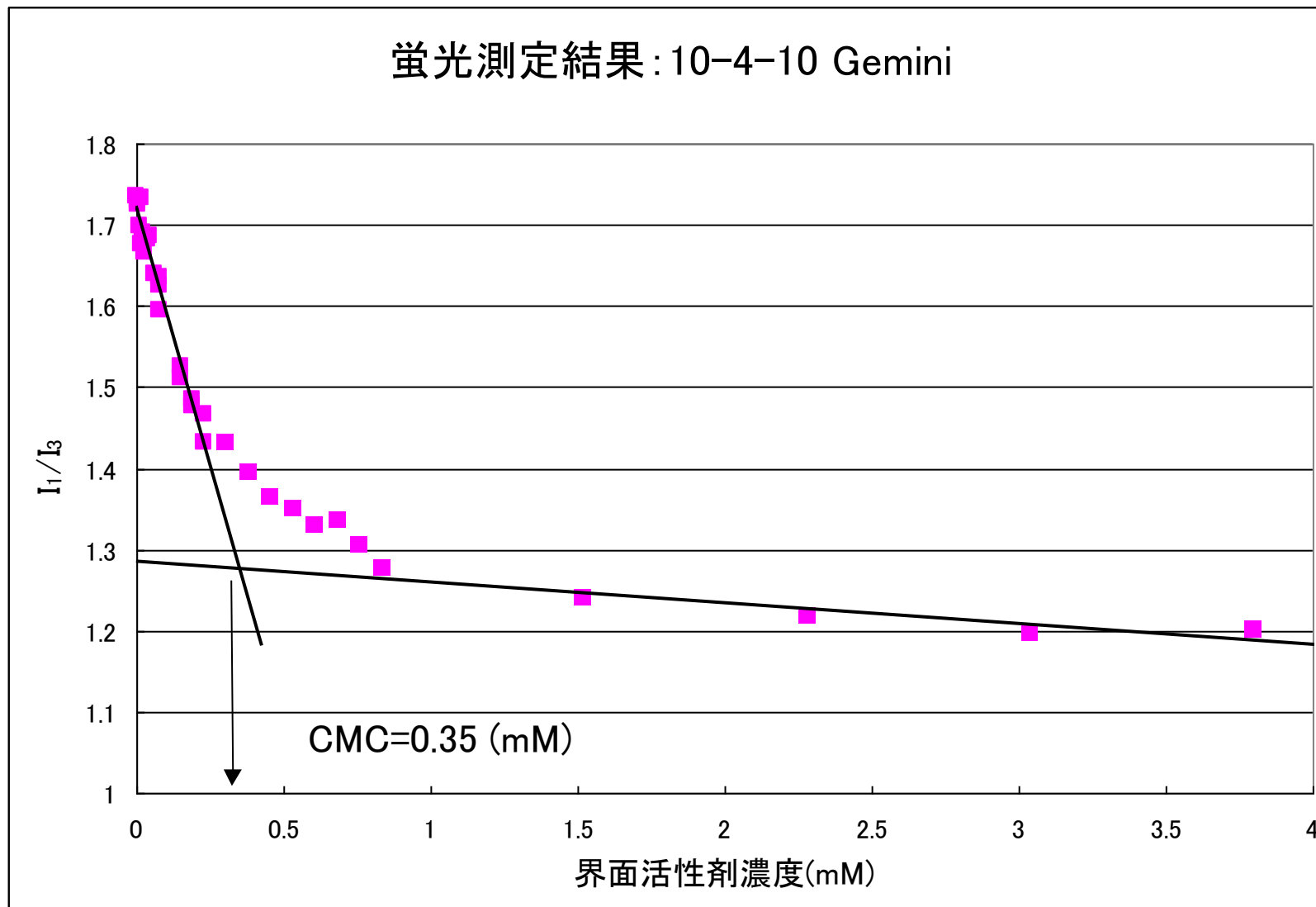


Figure 3.7. 蛍光測定結果: 10-4-10 Gemini 型界面活性剤

4-2 導電率測定

所定濃度に調製した 10-4-10 Gemini 型界面活性剤、SDBS 水溶液を SDBS と 10-4-10 Gemini 型界面活性剤水溶液を用いて電導度を測定。得られた値を濃度に対する関数としてプロットし、変曲点の前後からそれぞれ近似線を引き、2本の線が重なった点を CMC とした。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) では 0-8 mM の範囲で測定を行った。0-3 mM までは直線的な上昇が見られた。4-8 mM では値の上昇がわずかにゆるやかになった。0-3 mM と 4-8 mM のそれぞれの直線との交点から CMC を 3.5mM と決定した。

10-4-10 Gemini 型界面活性剤では、0-1.2 mM の範囲で測定を行った。0-0.2 mM までは直線的に急激な上昇が見られたが、0.6-1.2mM ではゆるやかになった。0-0.2 mM と 0.6-1.2 mM のそれぞれの直線との交点から CMC を 0.27 mM と決定した。

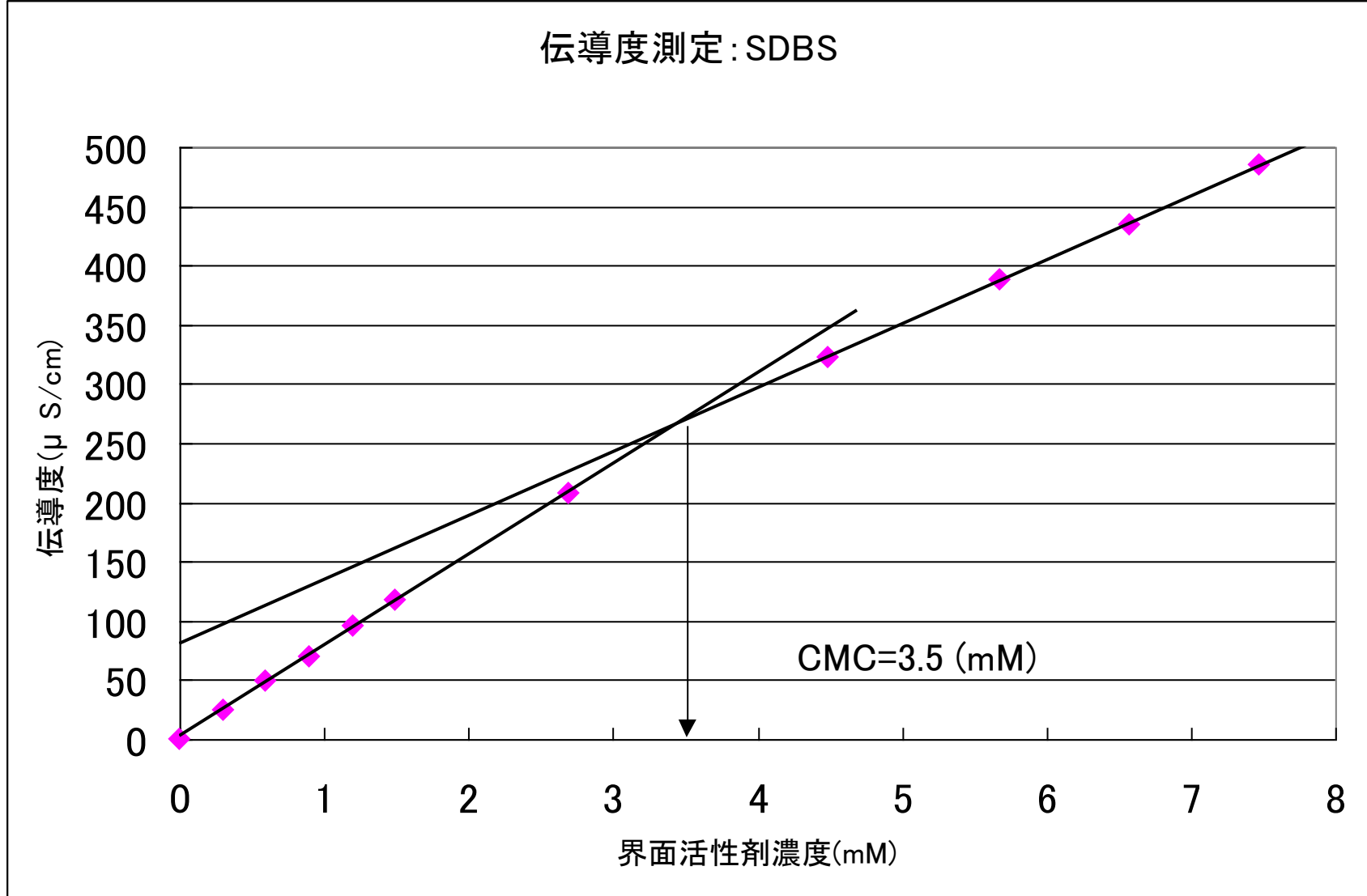


Figure 3.7. 電導度測定結果: SDBS

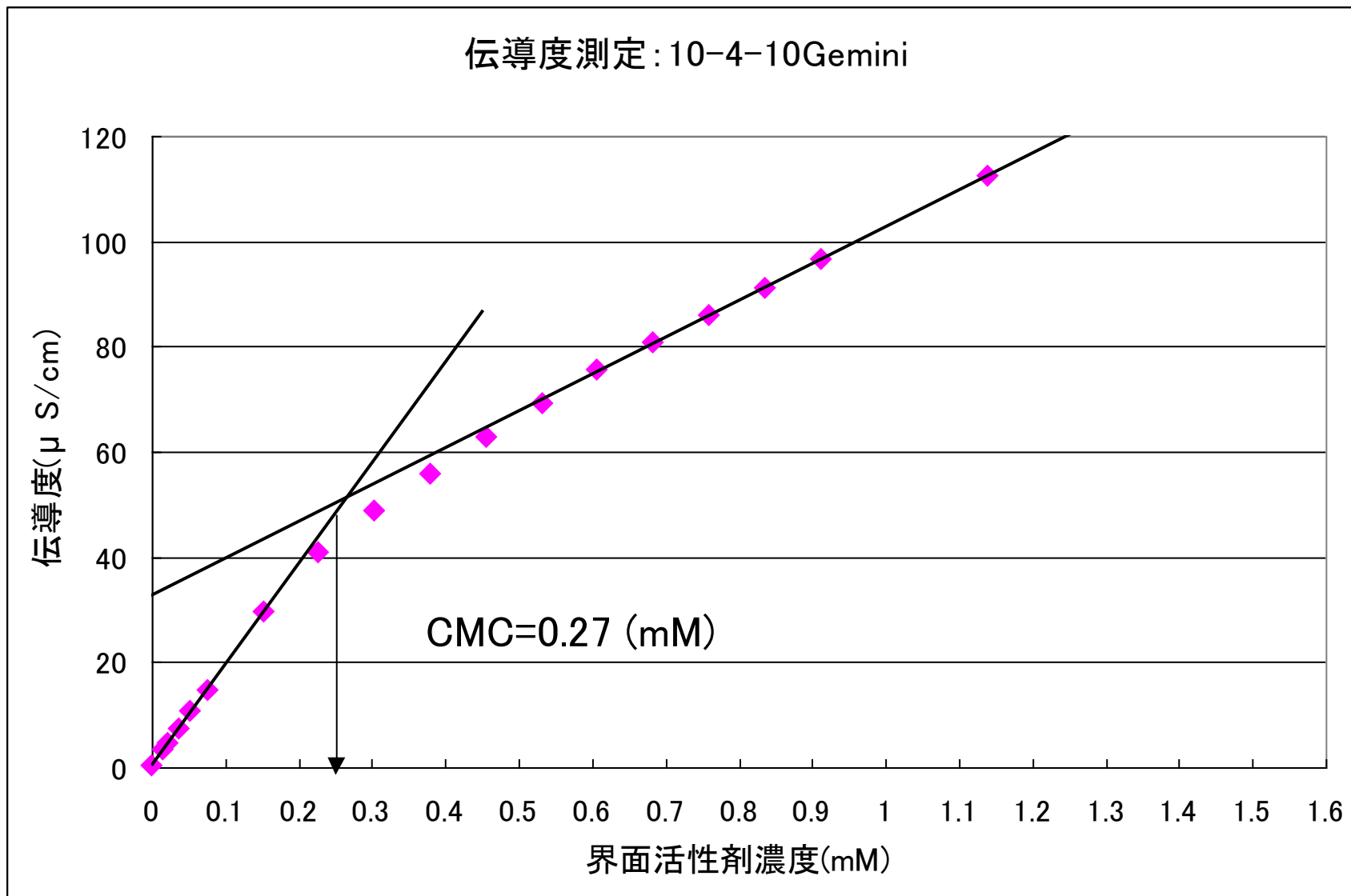


Figure 3.8. 電導度測定結果: 10-4-10 Gemini 型界面活性剤

4-3 表面張力測定

Wilhelmy 法により測定。ガラスシャーレに界面活性剤溶液を注ぎ入れ、測定子（白金プレート）を空気・水界面に垂らし、動的に表面張力の測定を行った。値が一定になるまで測定を行い、平衡値をプロットした。（Figure 3.10.）

しかしながら、Figure 3.11.は理想的な 表面張力ー界面活性剤濃度 のプロットとは異なり、0.008 mM で極小値を持っていた。

また、界面張力が一定になる辺りの高濃度では再現性よく測定できたが（Figure 3.9.）、極小値の 0.008mM では平衡は一定であるものの、動的挙動に再現性が見られなかった（Figure 3.10.）

したがって、ここからは CMC の決定はできなかった。

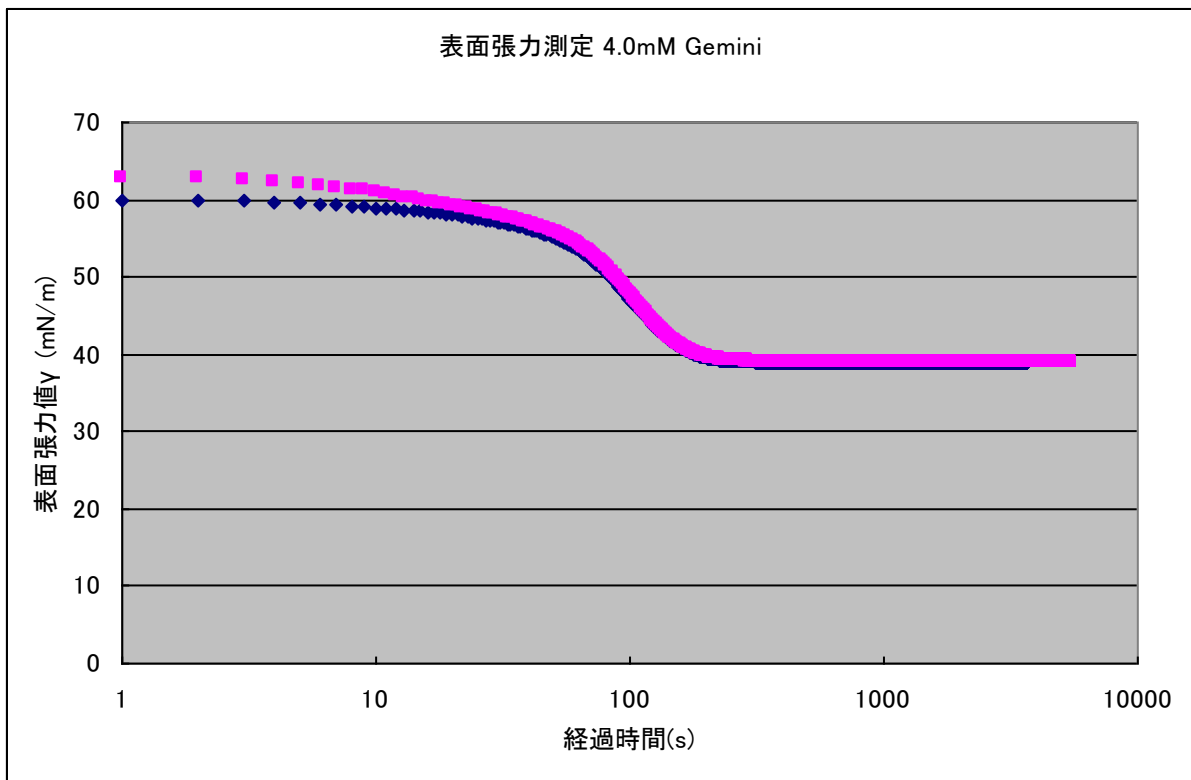


Figure 3.9. 表面張力測定結果 4.0mM 10-4-10 Gemini

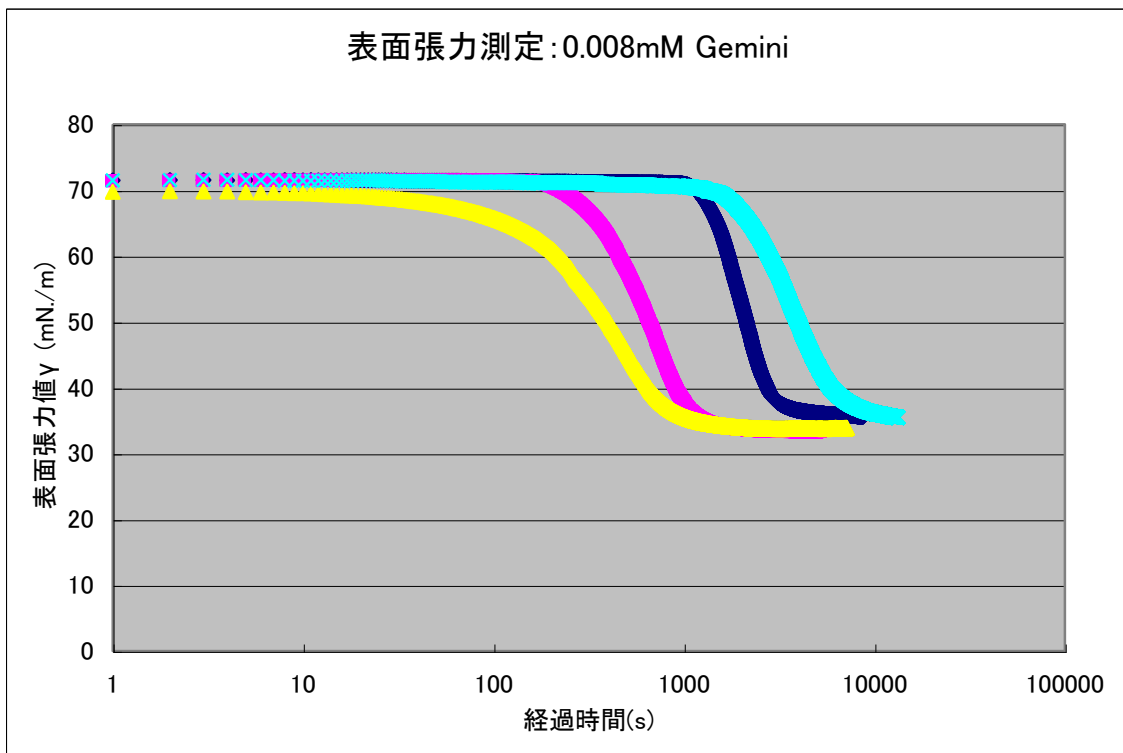


Figure 3.10. 表面張力測定結果 : 0.008mM 10-4-10 Gemini

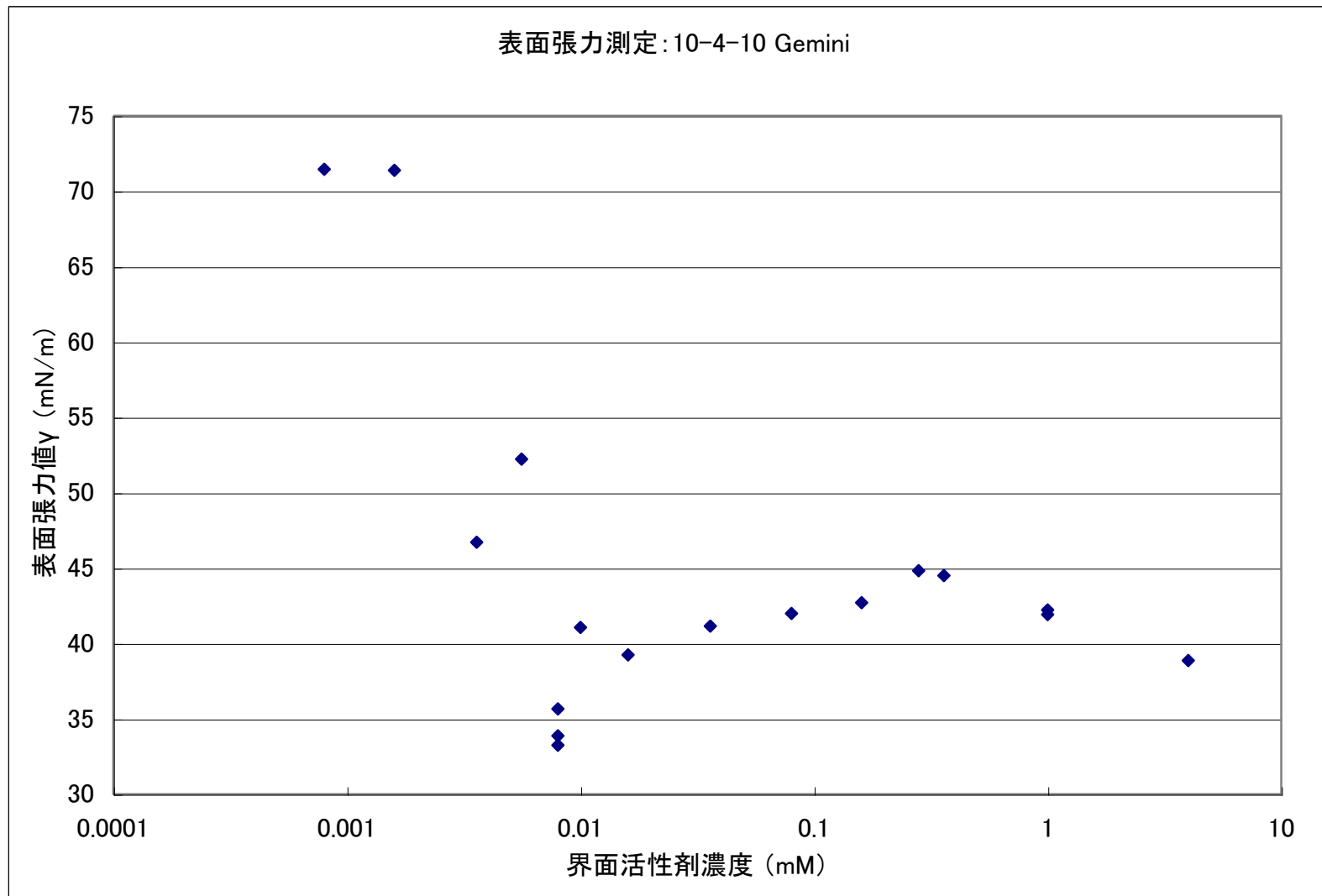


Figure 3.12. 10-4-10 Gemini 型界面活性剤の表面張力-濃度プロット

4-4 CMC 測定結果についての考察

	測定方法		
	蛍光プローブ法	電気伝導度	表面張力測定
SDBS (mM)	3.8	3.5	—
10-4-10Gemini (mM)	0.35	0.27	—

今回、蛍光プローブ法、電気伝導度、表面張力測定の3つの方法で CMC を求めた。

その結果、蛍光プローブ法と電気伝導度の値は、SDBS、10-4-10Gemini 型界面活性剤ともよく似ていた。

また、10-4-10Gemini 型界面活性剤の CMC 値は、蛍光プローブ法、電気伝導度測定のどちらの結果も SDBS の 1/10 倍以下であり、この結果からしても界面活性剤としての能力が高いと言える。

しかし、表面張力測定では、変曲点がわからず、CMC がうまく測れなかった。これは、測定溶液中に不純物が混入した結果、CMC 付近で極小(0.008mM)が生じたからであると考えられる。よって、界面活性剤の精製がまだ足りないか、測定中に不純物が混入してしまった可能性が考えられる。

今後更なる検討が必要だ。

第4章 総括

本研究では、10-4-10 Gemini 型アニオン性界面活性剤の合成とキャラクタリゼーションを目的とした。

これまでで 10-4-10 Gemini 型界面活性剤を合成することができ、 ^1H NMR スペクトル等により単離に成功したことがわかった。

蛍光プローブ法、電気伝導度での CMC の測定結果は対応する一鎖一親水基型界面活性剤で、同じ炭素数を持つ SDBS の 1/10 以下であり、界面活性剤として高い能力を持っていると考えられる。

今回は CMC 測定しか行えなかったが、今後はクラフト点の測定や、相挙動の観察や、水溶液中のミセルに関するキャラクタリゼーションも行っていきたい。

また、今回は SDBS のみの比較となってしまったが、Gemini 型及び一本鎖で鎖の長さが違うものや、同様の構造で異なる置換基を持つものとの比較も有益であろう。

更に、界面活性剤自体が 2 価の陰イオンとしてみなすことができ、金属塩、特に 2 価の金属塩に対して特異的な挙動を示すのではないかと期待している。

参考文献

- (1) Xigang Du, Yao Lu, Ling Li, Jinben Wang, Zhengyu Yang., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290 (2006) 132
- (2) R. Zana, J. Xia, *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution – Phase Behavior, and Applications*, Marcel Dekker, New York (2004)
- (3) S. Gouin , X. X. Zhu, *Langmuir* 14 (1998) 4025
- (4) 近藤 保, 鈴木 四郎 (1970) 『生活の界面化学』 三共出版株式会社
- (5) 日本産業洗淨協議会 (2003) 『わかりやすい界面活性剤』 株式会社工業調査会
- (6) 第 5 版 実験化学講座,24, 一表面・界面一, 丸善, 2007.
- (7) 金子知宏, 平成 20 年度, 三重大学修士論文
- (8) “Bo Jonsson and Bjorn Lindman” and “Krister Holmberg and Bengt Kronberg”, *SURFACTANTS AND POLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION*, John Wiley & Sons Ltd., (1998)

謝辞

本研究を進めていくにあたり、ご指導いただいた川口正美教授、鳥飼直也准教授、野村伸志助教には感謝しています。特に野村伸志助教には直接実験方法を指導して頂いたり、今後の進め方など、一緒に考えたりしていただきました。また、山本みどり技官には、器具や試薬の発注をして頂き、とても助かりました。ありがとうございます。また、実験方法についての質問に快く答えてくださった参考論文の著者である Jinben Wang 氏にもここでお礼申し上げます。

4年生のみんなはとても個性豊かで、1年間楽しく過ごさせてもらいました。M1のみんなは、2年目というだけあって、研究室の運営もしっかりやってくれ、たのもしかったです。M2のみんなは、3年間本当にありがとうございました。

この3年間、いろいろと大変なこともありましたが、楽しくすごさせてもらいました。ありがとうございました。