

# Potassium n-Alkyloxy Benzoate

## 水溶液の<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR スペクトルと 分子のコンフォメーション

岡 林 博 文・木 原 孝 治・奥 山 政 高

工業化学科  
(1975年9月11日受理)

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Studies of Potassium n-Alkyloxy Benzoates in the Aqueous Solutions and the Concentration Dependence of their Molecular Conformations.

Hirofumi OKABAYASHI, Koji KIHARA and Masataka OKUYAMA

Department of Engineering Chemistry  
(Received September 11, 1975)

The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra of potassium n-alkyloxy benzoates in deuterium oxide solution were measured, and the change of molecular conformations of these surfactants due to formation of micelles was discussed as follows.

The difference amounting to ca. 7 Hz in the chemical shift of the CH<sub>3</sub> hydrogens between the micellar state and the monomolecular dispersion state was ascribed to the increase of the all-trans form of n-alkyl chain due to the micellar formation.

The <sup>13</sup>C-peaks of n-alkyl chain except the carbon atom adjacent to the ethereal oxygen were shifted to lowfield with an increase in concentration. This change of the <sup>13</sup>C chemical shift was also due to the conformation change of n-alkyl chain with increasing concentration.

### 1. 緒 言

近年、生体膜の構造およびその機能に関する研究が、活発になってきた。奥山、吉田等は、これまでに生体膜のモデル系としての二分子膜および薄膜について、それらの電気的特性を調べてきた<sup>1)~8)</sup>。


界面活性物質は、水溶液中でミセルを形成するが、このミセル溶液は水に難溶性の物質を可溶化する能力を持っている。このようなミセルの可溶化機構の解明は、生体膜中における脂質の役割、膜透過性の問題と関連して重要である。又、ミセルを形成する界面活性物質の炭素鎖のコンフォメーションの研究は、ミセルの構造を解明する上で有意義であろう。

筆者等は、ミセルの可溶化機構および界面活性物質の炭素鎖のコンフォメーションに関して、一連の研究を行ってきた。<sup>9)~11)</sup>

今回は、ベンゼン環を含む界面活性物質 potassium

n-alkyloxy benzoates の <sup>1</sup>H- および <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを測定して、これらの物質の炭素鎖部分のコンフォメーションについて考察を行なった。

### 2. 実験方法

使用した potassium n-alkyloxy benzoate (KAOB, CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub> CH<sub>2</sub>-O--COOK) は potassium n-butyloxy benzoate (KBuOB), potassium n-hexyloxy benzoate (KHOB), および potassium n-octyloxy benzoate (KOOB) である。これらの試料はそれぞれの酸 (東京化成製) を、アルコール性苛性カリでカリウム塩化し、再結晶によって精製した。

試料の CMC は、屈折率法によって測定した (20°C) KBuOB, KHOB, および KOOB の CMC 値は、それぞれ 77, 17, 1.1 (mg/cm<sup>3</sup>) であった。

<sup>1</sup>H- および <sup>13</sup>C- NMR スペクトルの測定には、それ

それ日立 R-20B型 (60MHz) および日本電子 JNM-FX 60を使用した。 $^1\text{H-NMR}$  測定においては、各プロトンのピークを周波数拡大(60Hz)し、そのケミカルシフトを読みとった。誤差は $\pm 0.3\text{Hz}$ 、測定温度は、 $35^\circ\text{C}$ である。内部基準として HDO ピークを使用した。なお $^{13}\text{C}$ ケミカルシフトは、外部基準 TMS を使用した。

### 3. 結果および考察

#### a. KBuOB, KHOB および KOOB の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

KBuOB の重水溶液 ( $70\text{mg}/\text{cm}^3$ ) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを、Fig. 1 に示した。各ピークの帰属は、VARIAN SPECTRA CATALOG の *p*-methoxy benzoic acid の帰属を、参考にして行なった。KHOB, KOOB の  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$  およびベンゼン環の水素原子については、KBuOB と同様なスペクトルを得た。KHOB ( $30\text{mg}/\text{cm}^3$ ) の  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$  ベンゼン環のメタ位水素 (*m*-H)、およびオルト位水素 (*o*-H) のケミカルシフトは、それぞれ  $-3.83$ ,  $-0.84$ ,  $2.18$ ,  $3.05\text{ ppm}$  (HDO基準) である。KOOB ( $50\text{mg}/\text{cm}^3$ ) についても、それぞれ、 $-3.79$ ,  $-1.03$ ,  $1.79$ ,  $2.97\text{ ppm}$  (HDO 基準) を得た。

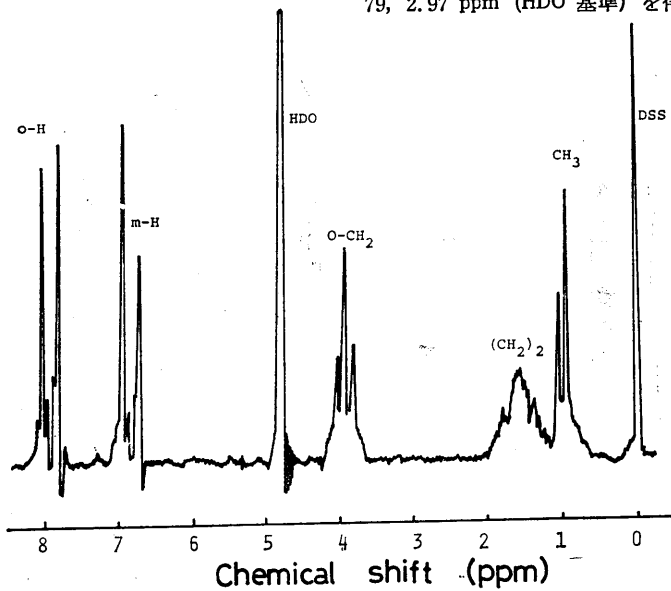


Fig. 1. NMR spectrum for KBuOB hydrogens in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $70\text{mg}/\text{cm}^3$ )

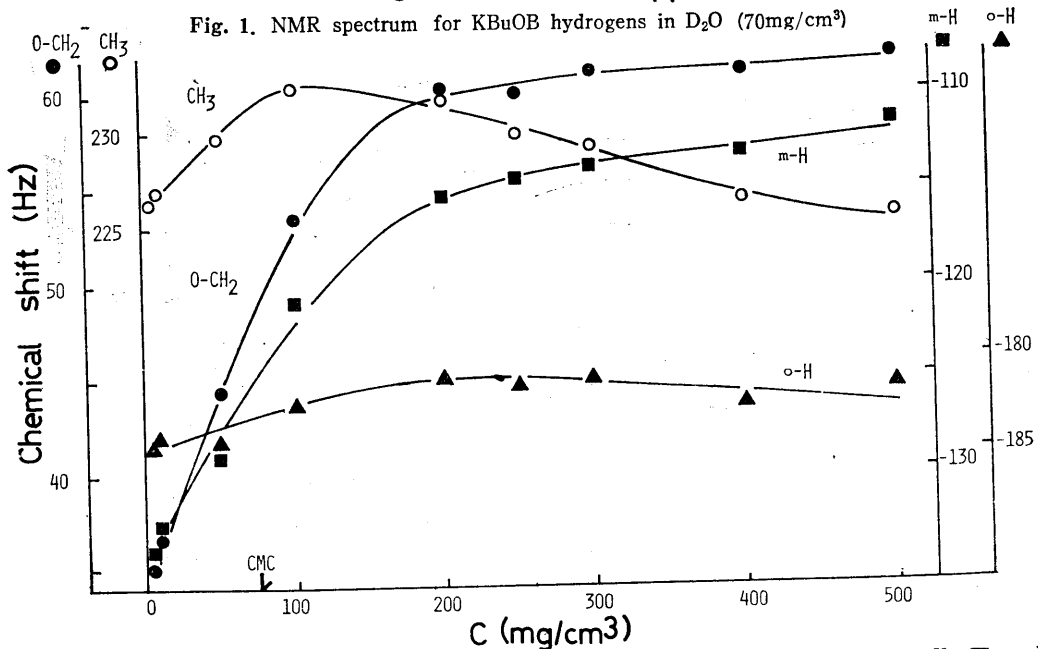


Fig. 2 Concentration dependence of  $^1\text{H}$  chemical shift of KBuOB:  $\circ$ ,  $\text{-CH}_3$ ;  $\bullet$ ,  $\text{O-CH}_2$ ;  $\blacktriangle$ , *o*-H;  $\blacksquare$ , *m*-H.

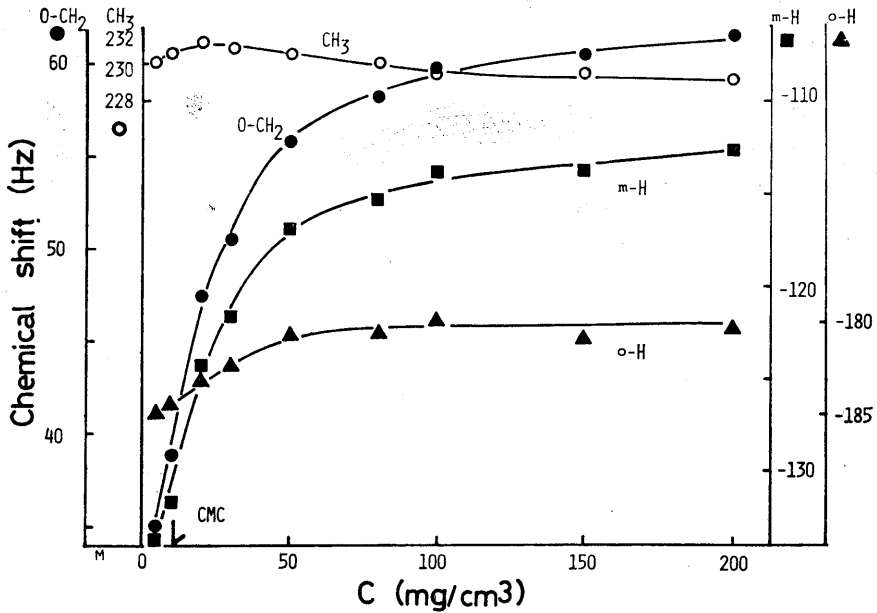


Fig. 3. Concentration dependence of  $^1\text{H}$  chemical shift of KHOB:  $\circ$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\bullet$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ;  $\blacktriangle$ ,  $o\text{-H}$ ;  $\blacksquare$ ,  $m\text{-H}$

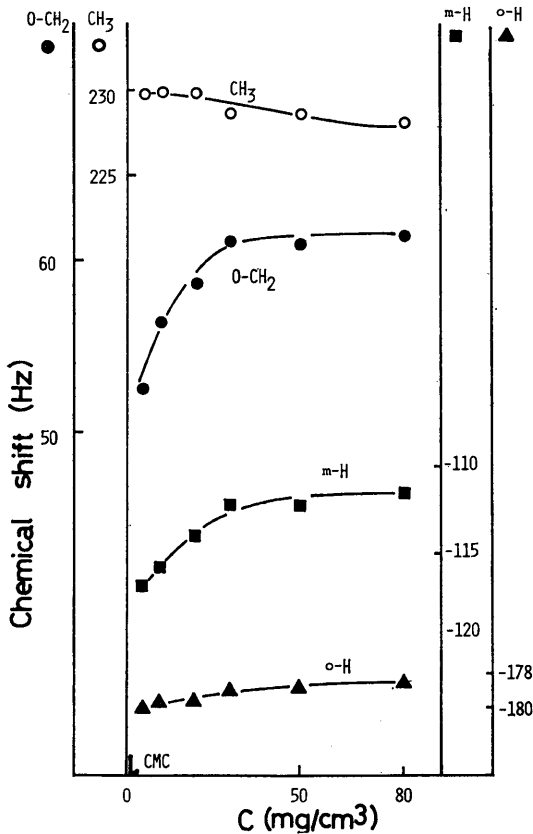


Fig. 4. Concentration dependence of  $^1\text{H}$  Chemical shift of KOOB:  $\circ$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\bullet$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ;  $\blacktriangle$ ,  $o\text{-H}$ ;  $\blacksquare$ ,  $m\text{-H}$ .

b. KBuOB, KHOB および KOOBの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルの濃度依存性

KBuOB, KHOB および KOOB の濃度の増加に伴う,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $m\text{-H}$ ,  $o\text{-H}$  ピークの各ケミカルシフトの変化を Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示した。 $-\text{CH}_3$  ピークは, CMC 以下で濃度の増加と共に高磁場側シフトする。これは,  $\text{CH}_3$  基が単分子分散状態では, ランダムな熱運動をしている分子のベンゼン環から, 平均として反磁性効果を受けるためと考えられる, 他方, CMC 以上では, 濃度の増加に伴い, したいに低磁場側シフトする。そのシフトは, KBuOB では, 最高濃度  $500\text{mg}/\text{cm}^3$  で約  $8\text{Hz}$ , KHOB では, 濃度  $200\text{mg}/\text{cm}^3$  で約  $2.5\text{Hz}$ , KOOB では, 濃度  $80\text{mg}/\text{cm}^3$  で約  $2\text{Hz}$  である。一般に, 界面活性物質の溶解にともなって, 水のピークは, 約  $2\sim 3\text{Hz}$  程度高磁場シフトすることが知られている,<sup>12)</sup> 又, ミセル形成にともなって, 水を排除するから, 炭素鎖末端, 例えば, CTAB の  $\text{CH}_3$  基, および  $(\text{CH}_2)_n$  基のプロトンは, 約  $1\sim 2\text{Hz}$  程度低磁場シフトする。<sup>13)</sup> したがって, CMC 以上における KHOB および KOOB の末端のこのようなケミカルシフト変化は, 水ピークの高磁場シフトとミセル形成にともなう (おそらく溶媒排除による) 低磁場シフトの寄与もあると考えられる。しかし, KBuOB に見られた  $8\text{Hz}$  におよぶ低磁場シフトは, このような効果のみでは説明できない。我々が過去に行なった界面活性物質 (sodium n-alkyl sulfates 及び Potassium-alkyl carboxylates) のラマン分光法による研究によれば<sup>14)15)</sup>, 界面活性物質の炭素鎖は,

ミセル形成と共に、のびきった構造をもつ分子が多くなることがわかっている。このコンフォメーション変化は、KBuOB, KHOB, KOOB 水溶液についてもやはり予想される。したがって、上述のKBuOBのCH<sub>3</sub>ピークのケミカルシフト変化は、このような *n*-butyloxy 基のコンフォメーション変化の寄与を考慮する必要がある。つまり、*n*-butyloxy 基が、濃度の増加とともに、のび切ったコンフォメーションをとりやすくなり、ベンゼン環からより大きい常磁性効果を受けるためであろう、さらに、ミセル形成とともに、分子が配向し、他分子からの常磁性効果もきいてくると考えられる。

KHOB KOOB についても同様である。しかし、これらの場合、炭素鎖が長いため、ベンゼン環の常磁的寄与が小さくなっていると考えられる。

*p*-*n*-alkyloxy benzoate の O-CH<sub>2</sub>, *m*-H および *o*-H は、常にこの分子のベンゼン環から常磁的効果を受けているが、濃度の増加に伴い、他の分子のベンゼン環から反磁的効果を強く受けるため、ケミカルシフトは、高磁場側へシフトするのであろう。

*o*-H と *m*-H のケミカルシフトの変化を比較すると、*o*-H の場合、*m*-H ほど高磁場シフトは大きくない。これはおそらく、-COO<sup>-</sup>基の磁気異方性による常磁性効果を強く受けるようになるためであろう。

次に単分子分散状態における -CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>, *o*-H および *m*-H の <sup>1</sup>H ケミカルシフトを Fig.2~Fig.4 において、濃度 0 に補外して求めた (Table 1)。これらのケミカルシフトは、分子自身のもつベンゼン環の磁気異方性効果によ

Table 1

	-CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>2</sub>	<i>m</i> -H	<i>o</i> -H
KBuOB	226.0 Hz	330 Hz	-135.0 Hz	-185.0 Hz
KHOB	229.5 Hz	32.8 Hz	-135.4 Hz	-185.5 Hz

るものとみなしてよい。KBuOB の -CH<sub>3</sub> のケミカルシフトが KHOB のそれより低磁場であるのは、前者の -CH<sub>3</sub> が後者のそれよりベンゼン環から近い距離にあるためである。KOOB は CMC が小さいため、CMC 前後での測定が困難である。したがって補外値を求めるのは困難である。

ミセル状態でのケミカルシフトは、Fig. 5~Fig. 7 において、ミセル濃度分率 (100×(c-cmc)/c) を 100% に補外して求めた。これらのケミカルシフトをアルキル鎖の炭素数に対してプロットすると、Fig.8 の如くなる。CH<sub>3</sub> 基のミセル状態におけるケミカルシフトは、炭素数の増加と共に高磁場シフトすることがわかる。これらのケ

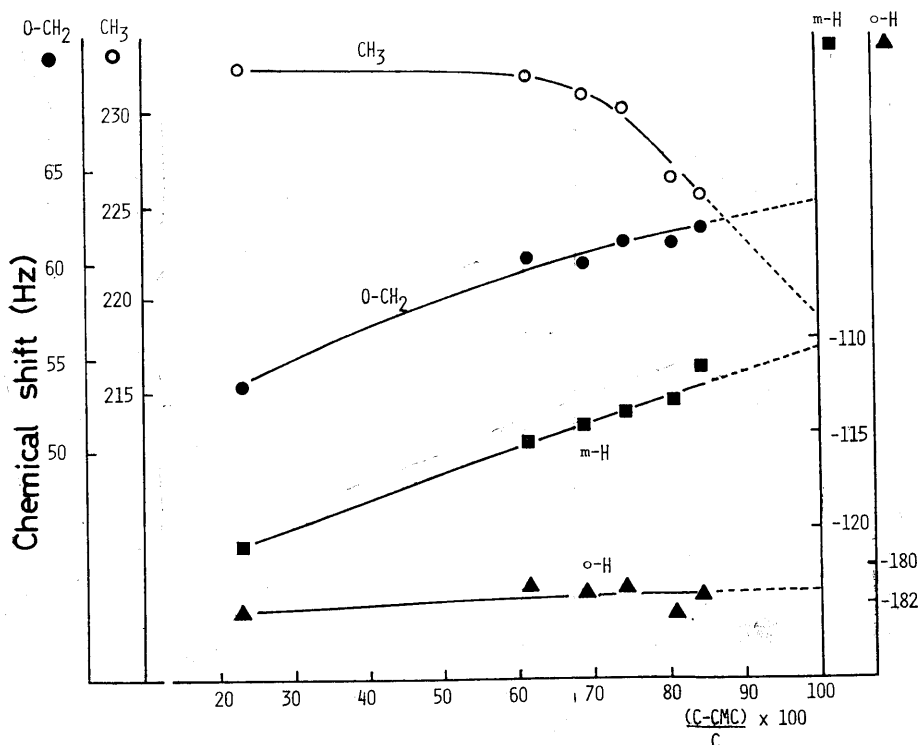


Fig. 5. Chemical shift of KBuOB hydrogens as a function of the fraction of micelle concentration: ○, -CH<sub>3</sub>; ●, O-CH<sub>2</sub>; ▲, *o*-H; ■, *m*-H.

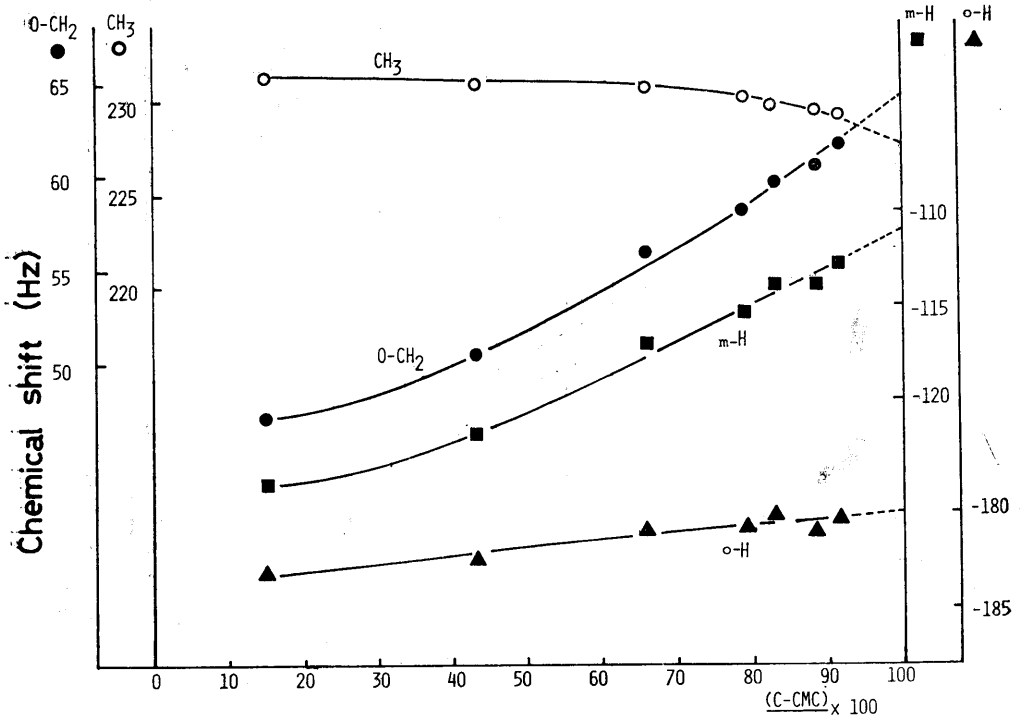


Fig. 6. Chemical shift of KHOB hydrogens as a function of the fraction of micelle concentration:  $\circ$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\bullet$ ,  $\text{O-CH}_2$ ;  $\blacktriangle$ ,  $o\text{-H}$ ;  $\blacksquare$ ,  $m\text{-H}$ .

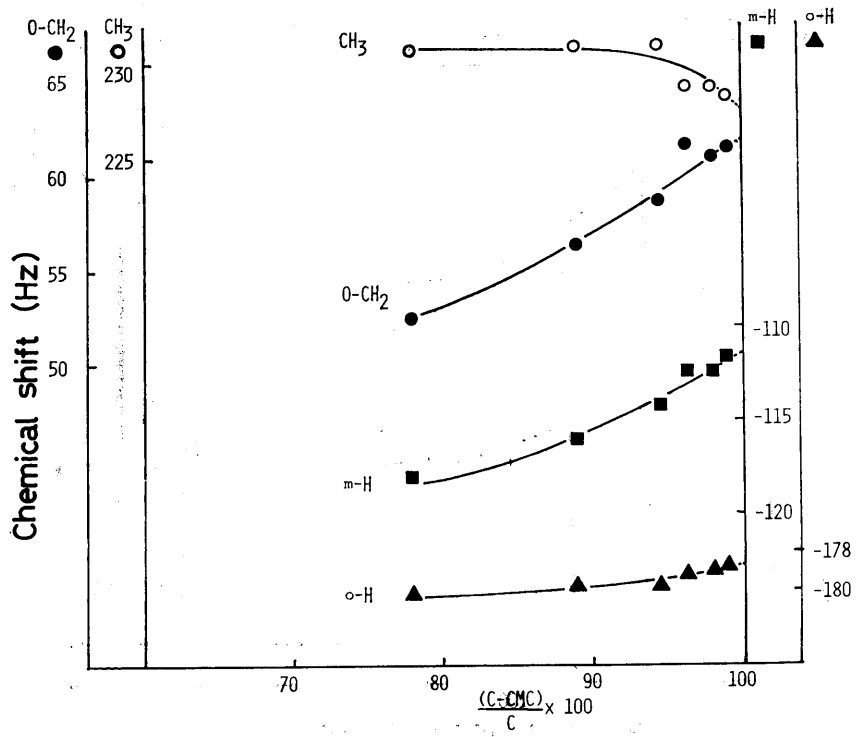


Fig. 7. Chemical shift of KOOB hydrogens as a function of the fraction of micelle concentration:  $\circ$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\bullet$ ,  $\text{O-CH}_2$ ;  $\blacktriangle$ ,  $o\text{-H}$ ;  $\blacksquare$ ,  $m\text{-H}$ .

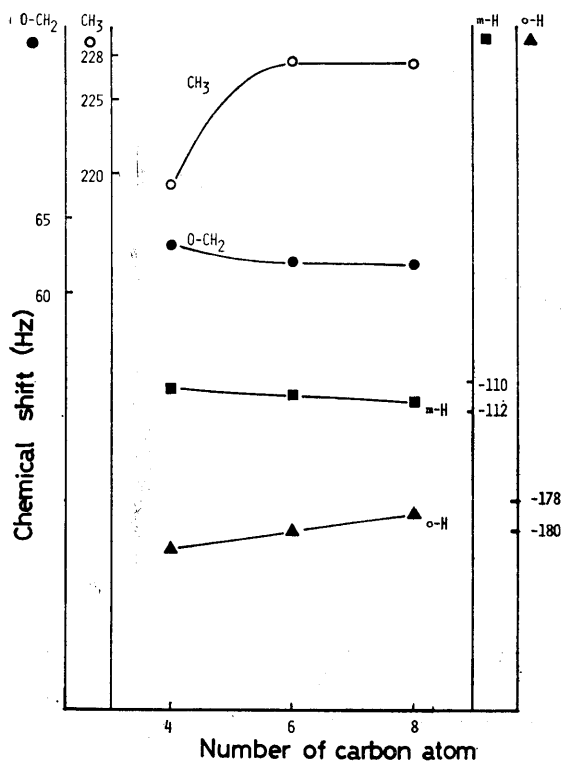


Fig. 8. Chemical shift of KAOb hydrogens as a function of the carbon number of KAOb: ○, -CH<sub>3</sub>; ●, O-CH<sub>2</sub>; ▲, o-H; ■, m-H.

ミカルシフトは、ミセル状態にある分子が、となりあった他分子から受ける磁気異方性の寄与によると考えられる。したがって、CH<sub>3</sub>基のケミカルシフトのこのような変化は、炭素数の増加にともなって1分子のCH<sub>3</sub>基から他分子のベンゼン環迄の距離が長くなり、他分子からの常磁性効果が減少したためと考えられる。

次に、ミセル濃度分率100%のときと、単分子分散状態のときのケミカルシフトの差を Table 2 に示す。

Table 2

	-CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>2</sub>	m-H	o-H
KBuOB	7.0 Hz	28.2 Hz	22.0 Hz	1.3 Hz
KHOB	4.3 Hz	29.9 Hz	24.5 Hz	5.7 Hz

Table<sup>2)</sup> において、ミセルを形成した場合と単分子分散状態とはケミカルシフトに大きな差があることがわかる。特にベンゼン環に近い O-CH<sub>2</sub>, m-H はベンゼン環から非常に大きな影響を受けていることがわかる。

#### c. KBuOB の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルと<sup>13</sup>Cケミカルシフトの濃度依存性

KBuOB (500mg/cm<sup>3</sup>) の<sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび帰属を Fig. 9 に示した。C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 水素のシグナルは、<sup>1</sup>H-NMR では区別できなかったが、<sup>13</sup>C-NMR では、C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> の<sup>13</sup>Cピークがはっきりと区別できる。

KBuOB の濃度の増加に伴う、C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> のケミカルシフトの変化 (TMS 外部基準) を Fig.10 に示した。C<sub>4</sub> 炭素は濃度の増加に伴い、低磁場へシフトする傾向、

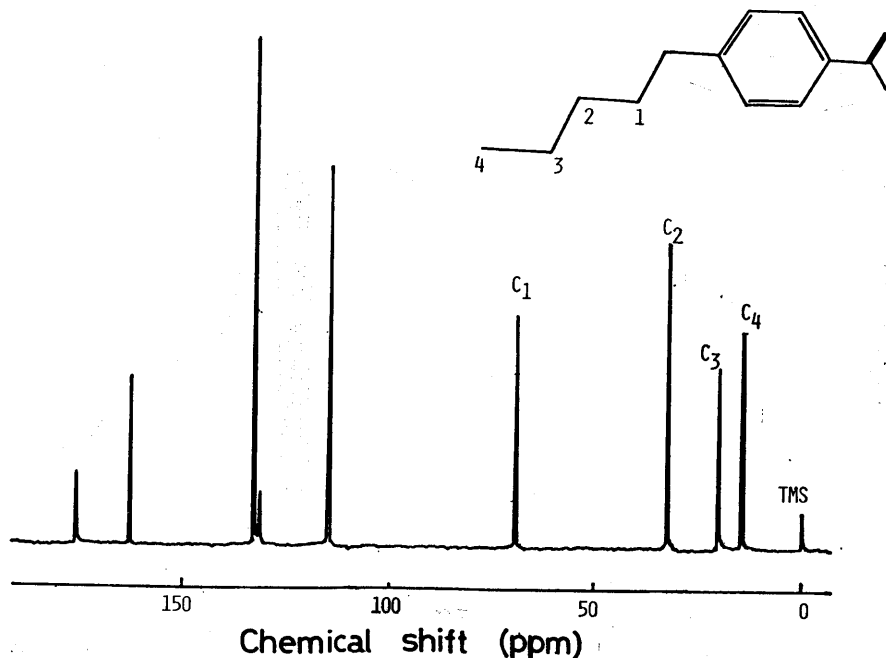


Fig. 9. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of KBuOB in D<sub>2</sub>O (70mg/cm<sup>3</sup>)

が見られる。これは、 $^1\text{H-NMR}$  の場合の  $\text{CH}_3$  水素のケミカルシフトの変化と同じ傾向を示す。 $\text{C}_1$  炭素も、 $^1\text{H-NMR}$  の場合と同様に高磁場へのシフトが見られる、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  炭素のピークも濃度の増加に伴い、低磁場へのシフトが見られる。特に、 $\text{C}_2$  炭素の低磁場へのシフトが顕著である。

又、濃度増加に伴う  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$  炭素のケミカルシフト変化に大きな違いが見られる。すなわち、 $\text{C}_2$  炭素は低磁場へ、 $\text{C}_1$  炭素は高磁場へのシフトである。これはミセル状態において、 $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$  炭素が他分子のベンゼン環から受ける効果が正反対であることを示している。すなわち、ミセル内部では、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  炭素は平均としてベンゼン環から常磁的效果を受け、 $\text{C}_1$  炭素は逆に反磁的效果を受けていることになる。以上は、濃度の増加とともに炭素鎖がのびきった構造が多くなり、ベンゼン環の常磁性効果を一層受けるためであろう。しかし、 $\text{C}_1$  炭素だけは近傍分子の反磁性効果を大きく受けると考えられる。

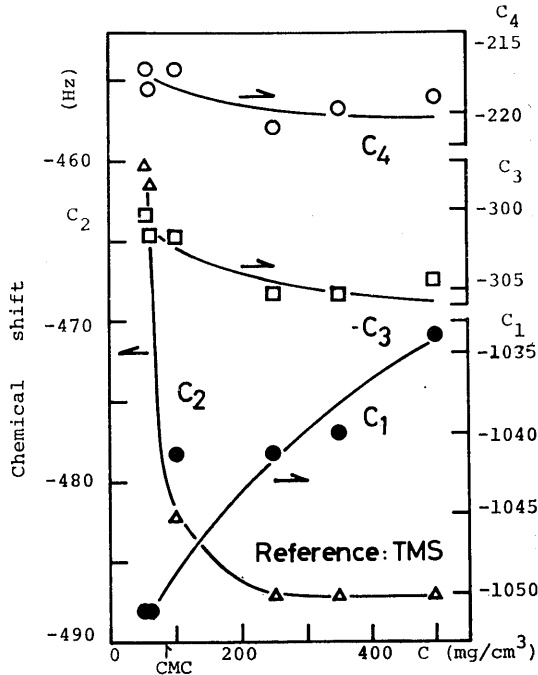


Fig. 10. Concentration dependence of  $^{13}\text{C}$  chemical shift of KBuOB. ●,  $\text{C}_1$ ; △,  $\text{C}_2$ ; □,  $\text{C}_3$ ; ○,  $\text{C}_4$ .

## 謝 辞

終りに、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの測定に多大の協力をして下さった本学の亀の内宣子技官、および  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルを測定して下さいた日本電子株式会社の江角直文氏に感謝します。

## 文 献

- 1) 奥山政高, 谷井忠明, 吉田忠義, 石崎功, 名古屋工業大学学報, 23, 119 (1971).
- 2) 吉田忠義, 功刀正仁, 奥山政高, *ibid.*, 23, 123 (1971).
- 3) 奥山政高, 功刀正仁, 吉田忠義, *ibid.*, 24, 392 (1972).
- 4) 吉田忠義, 道家清孝, 奥山政高, *ibid.*, 24, 399 (1972).
- 5) 吉田忠義, 道家清孝, 奥山政高, *ibid.*, 25, 101 (1973).
- 6) 奥山政高, 長谷川宗太郎, *ibid.*, 26, 155 (1974).
- 7) 吉田忠義, 小倉一郎, 奥山政高, *ibid.*, 26, 161 (1974).
- 8) M. Okuyama, T. Yoshida, T. Tanii, M. Kunugi and I. Ishizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 191 (1975).
- 9) 岡林博文, 高橋仁, 奥山正高, 名古屋工業大学学報, 24, 403 (1972), *ibid.*, 25, 105 (1973).
- 10) 奥山政高, 中山安明, 三嶋孝司, 岡林博文, *ibid.*, 25, 111 (1973).
- 11) 岡林博文, 中山安明, 奥山政高, *ibid.*, 26, 149 (1973).
- 12) J. Clifford and B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1483 (1964).
- 13) C. A. Bunton and M. J. Minch, *J. Phy. Chem.*, 78, 1490 (1974).
- 14) H. Okabayashi, M. Okuyama, T. Kitagawa and T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1075 (1974).
- 15) H. Okabayashi, M. Okuyama, and T. Kitagawa, *ibid.*, 40, 2264 (1975).