

# Sodium N-Lauroyl Sarcosinate 水溶液における ナフタレン誘導体の可溶化状態 (NMR 法による研究)

岡林 博文・中山 安明・奥山 政高

工業化学教室  
(1974年9月11日受理)

## NMR-Studies on the Solubilization of Aromatic Compound in Sodium N-Lauroyl Sarcosinate Solution

Hirofumi OKABAYASHI, Yasuaki NAKAYAMA  
and Masataka OKUYAMA

Department of Engineering Chemistry  
(Received September 11, 1974)

Effects of aromatic solubilizes on the chemical shifts of  $\text{trans-CH}_3$ ,  $\text{cis-N-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2$ - and acyl- $\text{CH}_3$  peaks of sodium N-lauroyl sarcosinate were studied in the deuterium oxide solution. When 1,3-dihydroxynaphthalene,  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol are solubilized in the surfactant solutions, the prominent changes of the chemical shifts were observed in the  $\text{trans-N-CH}_3$  peak rather than in other peaks.

From this observation the collision-complex formation between the  $\text{trans-N-CH}_3$  of surfactant and the solubilize molecule was assumed.

The  $\text{N-CH}_2$ - and  $\text{N-CH}_3$  peaks of sodium N-lauroyl sarcosinate were gradually broadened with an increase in the concentration of these solubilizes. The broadening of the peaks was discussed in relation to the complex formation.

### 1. 緒言

先に我々は、界面活性物質 sodium N-acyl sarcosinates の重水溶液に、ベンゼンおよびその誘導体を可溶化させて、その可溶化状態を核磁気共鳴吸法によって調べた。その結果、これら界面活性分子の作るミセル中への可溶化状態について、次のような3つの場合があることがわかった。1) benzen, p-xylene, mesitylene および N,N-dimethyl aniline のように、ミセル内部の炭化水素鎖部分にも溶け込んでいるが、ミセル表面の  $\text{trans-N-CH}_3$  に配位して、collision complex を作っている場合。2) N-methyl aniline, aniline および phenol のように、ミセル内部には溶解しないで、ほとんどの分子がミセル表面の  $\text{trans-N-CH}_3$  と collision complex を作るとともに、かなりの部分がミセルを構成しているこれら界面活性分子の親水基に近い炭化水素鎖部分に溶け込んでいる場合。3) benzoic acid のよう

に、ミセル内部には溶け込まず、また  $\text{trans-N-CH}_3$  と collision complex を形成しないで、ミセル表面のペプチド基に近い炭化水素部分に溶けている場合の3つである。<sup>1)</sup> また上述の1)と2)の場合について、これらの界面活性分子がミセル状態にあるときばかりでなく、単分子分散状態にあるときにおいても、collision complex を形成することがわかった。<sup>2)</sup> そこで今回は、可溶化質としてナフタレンおよびその誘導体を用いた場合にも、以上と同様の結論が得られるか否かを調べた。

### 2. 実験方法

今回用いた界面活性物質は、sodium N-lauroyl sarcosinate (SNLS) で、市販品を再結晶により精製した。cmc 決定は、電気伝導度法によった (4 mg/cc; 35°C)。用いた SNLS の濃度は、150mg/cc-D<sub>2</sub>O soln であった。可溶化質としては、1,3-dihydroxynaphthalene,

$\alpha$ -naphthol および  $\beta$ -naphthol を用いた。またこれらと対比させるため phenol を用いた。NMR 測定は、SNLS 重水溶液に可溶化質の一定量を加え、よく振り混ぜて、完全に可溶化させた後に行なった。この間、試料は恒温槽中で  $35^{\circ}\text{C}$  に保った。ケミカルシフトは、各々のプロトンの共鳴線の周波数拡大を行なって、読みとった。内部基準としては、 $\text{H}_2\text{O}$  ピークを用いた。NMR スペクトルの測定には、日立 R-20B 型を用いた。測定温度は  $35^{\circ}\text{C}$  であった。

### 3. 結果および考察

#### a. SNLS-1,3-Dihydroxynaphthalene 系と SNLS-Phenol 系の比較

SNLS 重水溶液に、1,3-dihydroxynaphthalene および phenol を可溶化させた時の、SNLS の  $\text{trans-N-CH}_3$ 、 $\text{cis-N-CH}_3$ 、 $\text{N-CH}_2$  および  $\text{acyl-CH}_3$  の各々のピークのケミカルシフトの変化を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。1,3-dihydroxynaphthalene の場合、 $\text{acyl-CH}_3$  のピークのケミカルシフトは、可溶化量の増加とともに、緩やかに低磁場シフトする。これに対して  $\text{N-CH}_3$  および  $\text{N-CH}_2$  のピークのケミカルシフトは、急激に高磁場シフトする。また  $\text{N-CH}_3$  のピークのケミ

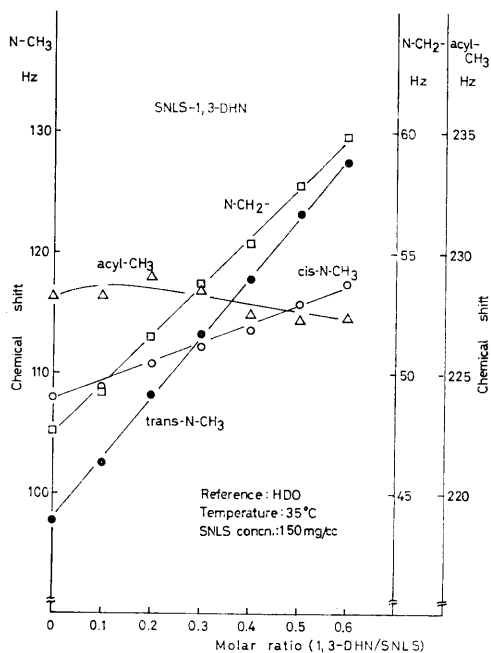


Fig. 1 Chemical shifts of SNLS hydrogens due to the solubilization of 1,3-dihydroxynaphthalene (1,3-DHN) in SNLS-solutions.

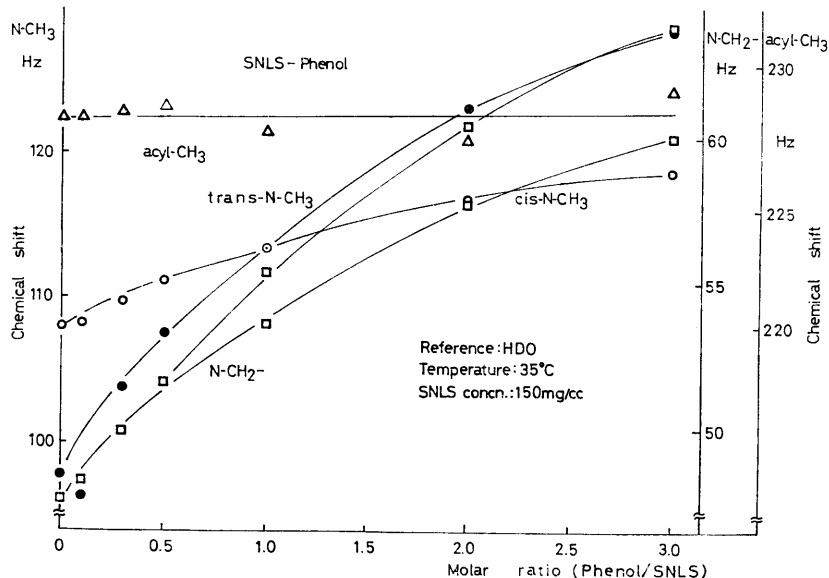


Fig. 2 Chemical shifts of SNLS hydrogens due to the solubilization of phenol in SNLS-solutions.

カルシフトの変化について比較すると、 $\text{trans-N-CH}_3$  のピークの方が、 $\text{cis-N-CH}_3$  のピークより大きい。以上のケミカルシフトの変化の傾向は、Fig. 2 と比較すれば、phenol の場合とよく似ていることがわかる。ただ

し phenol の場合は、モル比 0.5 以上で、 $\text{N-CH}_2$  のピークが 2 本に分裂することが見られる。ここでケミカルシフトの変化の値を比較すると、 $\text{acyl-CH}_3$  のピークを除いた他の 3 つのピークについて、1,3-dihydroxyna-

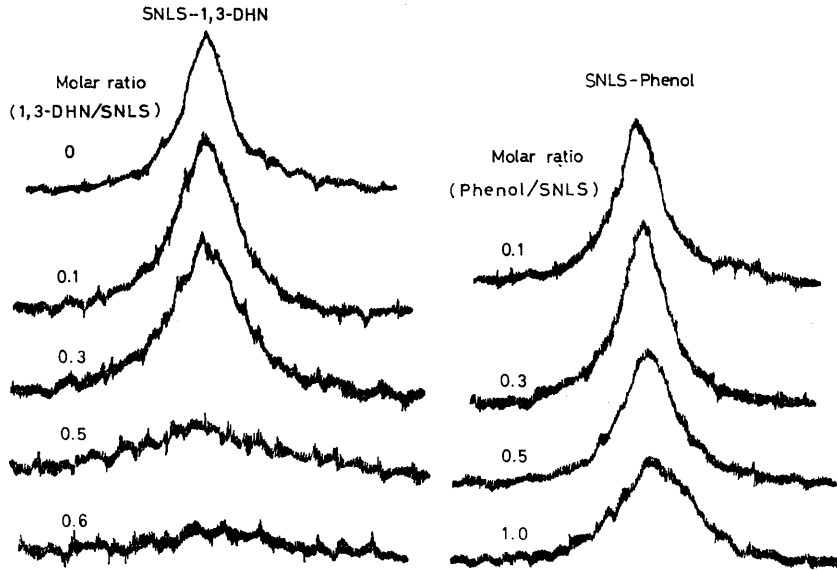


Fig. 3 NMR spectra of  $N\text{-CH}_2\text{-}$  in SNLS-1,3-dihydroxynaphthalene (1,3-DHN) and SNLS-phenol.

Table I Chemical shifts of SNLS hydrogens in the molar ratio of 0.50.

	trans- $N\text{-CH}_3$	cis- $N\text{-CH}_3$	$N\text{-CH}_2\text{-}$	acyl- $\text{CH}_3$
	(Hz)	(Hz)	(Hz)	(Hz)
1, 3-DHN	25.4	7.7	10.2	-1.0
Phenol	9.8	3.1	4.0	0.4

phthalene の場合の方が, phenol の場合より大きく, 特に trans- $N\text{-CH}_3$  のピークにおいて, それらの差が顕著であることがわかる。(Table I 参照)

次に  $N\text{-CH}_2\text{-}$  のピークについて, その NMR スペクトルを Fig. 3 に, その半値幅  $\Delta\nu_{1/2}$  のモル比依存性を Fig. 4 に示した。1, 3-dihydroxynaphthalene の場合, モル比の増加にしたがって, ブロードニングが起り, モル比 0.6 では, ケミカルシフトの位置が定めがたいほどとなる。これに対して phenol の場合, モル比の増加にしたがって, ブロードニングが起るが, その程度は, 1, 3-dihydroxynaphthalene に比べて小さい。またモル比 1.0 において,  $N\text{-CH}_2\text{-}$  のピークの形状は, 非対称である。さらにモル比が増加すると,  $N\text{-CH}_2\text{-}$  のピークが 2 本に分裂する。したがってこのブロードニングは, この分裂によるものである。つまり, このことは可溶性の増加にしたがって,  $N\text{-CH}_2$  結合のまわりのコンホメーションが固定される傾向を示していると考えられる。

Fig. 5 には,  $N\text{-CH}_3$  のピークについて, その NMR

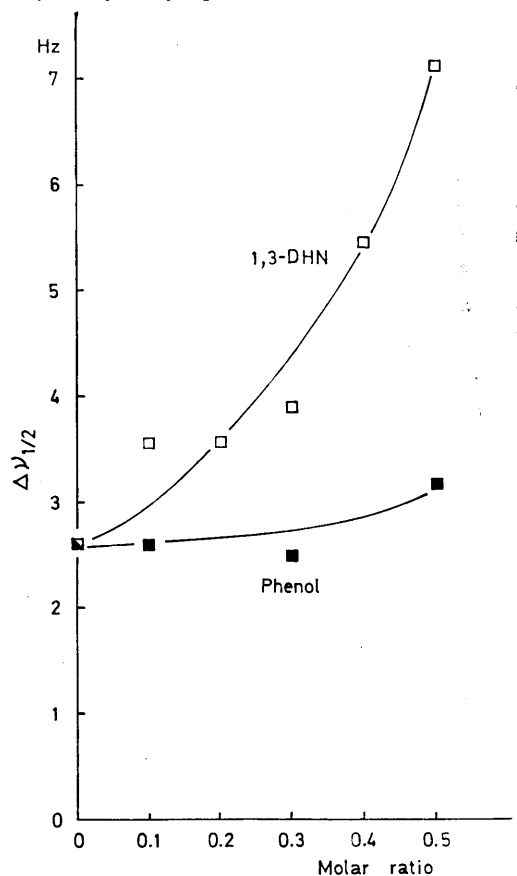


Fig. 4 Molar ratio dependence of half height width  $\Delta\nu_{1/2}$  for  $N\text{-CH}_2\text{-}$  in SNLS-1,3-dihydroxynaphthalene (1,3-DHN) and SNLS-phenol. (■:SNLS without any solubilizate).

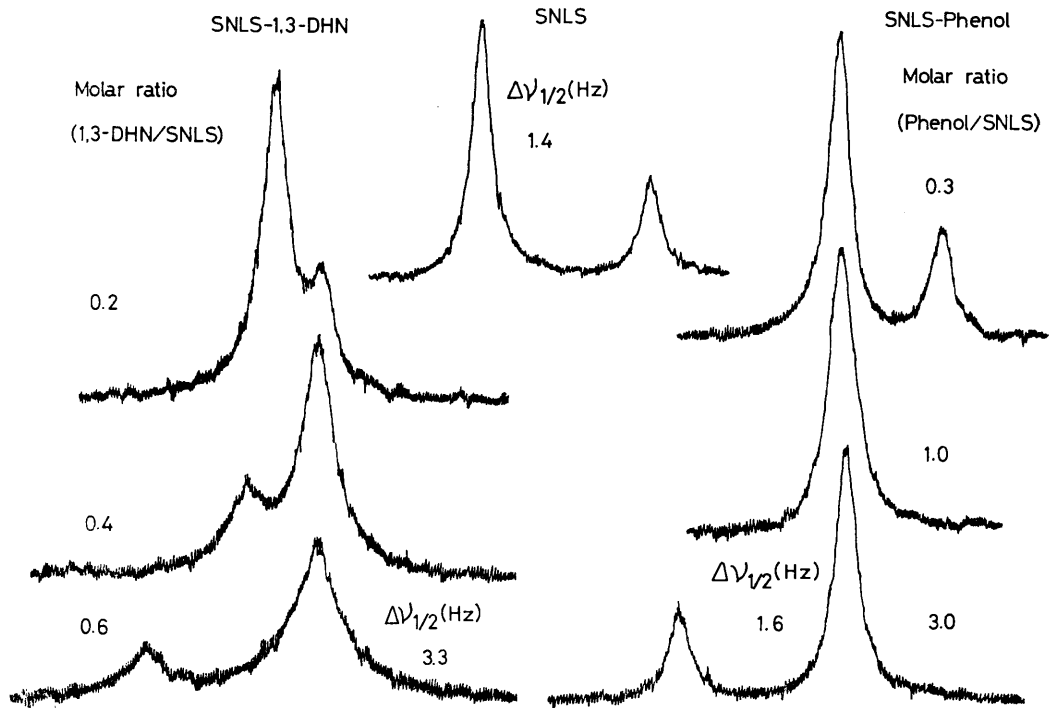


Fig. 5 NMR spectra of  $\text{N-CH}_3$  in SNLS-1,3-dihydroxynaphthalene (1,3-DHN) and SNLS-phenol.

スペクトルを示した。 $\text{trans-N-CH}_3$ と $\text{cis-N-CH}_3$ のピークのケミカルシフトの差、すなわち $\text{N-CH}_3$ のピークの内部ケミカルシフトは、モル比に依存し、それが0になるモル比(1,3-dihydroxynaphthaleneの場合:約0.3, phenolの場合:約1.0)が存在するため、その近傍のモル比域では、半値幅を求めることは困難である。しかしその両端のモル比で比較すれば、 $\text{N-CH}_2$ -のピークと同様、 $\text{trans-N-CH}_3$ のピークにも、ブロードニングが生じていることがわかる。しかしその程度は、 $\text{N-CH}_2$ -のピークより小さい。またその程度は、1,3-dihydroxynaphthaleneの場合の方が、phenolの場合より著しい。

以上の $\text{N-CH}_2$ -および $\text{N-CH}_3$ のピークの半値幅の考察から、ミセル表面近くのこれらプロトンの付近の局所磁場が不均一にされていることが考えられる。これはphenolのベンゼン環および1,3-dihydroxynaphthaleneのナフタレン環の磁気異方性によるものと考えられる。したがって可溶性化された1,3-dihydroxynaphthaleneおよびphenolは、ミセル表面の極性基近くにあるにちがいない。またブロードニングの程度の差は、ベンゼン環とナフタレン環の大きさと磁気異方性の差によるものであろう。

一方、ケミカルシフトの変化の考察において、 $\text{trans-N-CH}_3$ のピークの変化が特に顕著であることから、可

溶性化された1,3-dihydroxynaphthaleneは、phenolと同様、そのほとんどがSNLSの $\text{trans-N-CH}_3$ とcollision complexを形成していると考えられる。またケミカルシフトの変化の差は、ベンゼン環とナフタレン環の磁気異方性の差によると考えられる。

Fig. 6には、SNLS-phenolのcollision complex

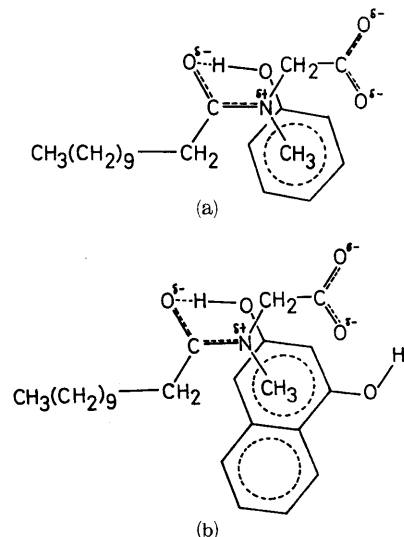


Fig. 6 (a) SNLS-phenol complex model.  
(b) SNLS-1,3-dihydroxynaphthalene (1,3-DHN) complex model.

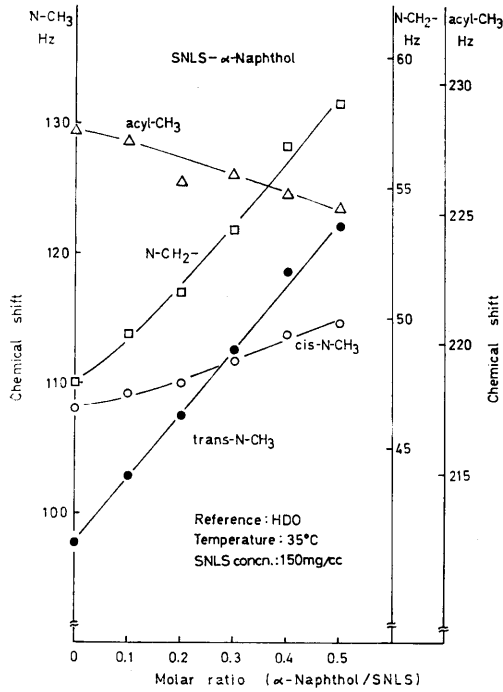


Fig. 7 Chemical shifts of SNLS dyogens due to the solubilization of  $\alpha$ -naphthol in SNLS-solutions.

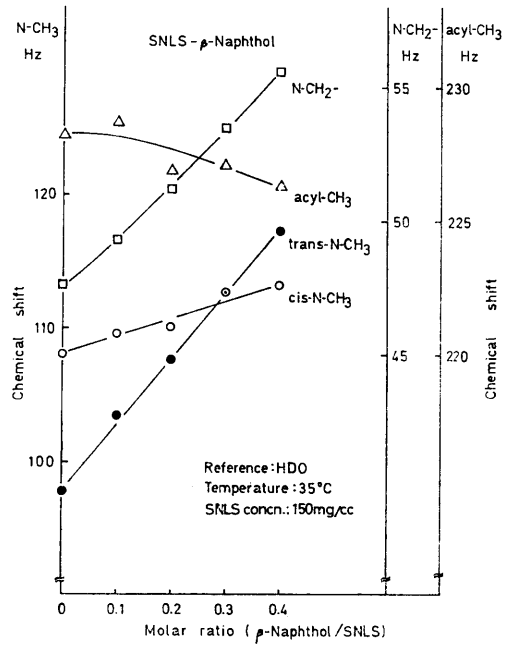


Fig. 8 Chemical shifts of SNLS dyogens due to the solubilization of  $\beta$ -naphthol in SNLS-solutions.

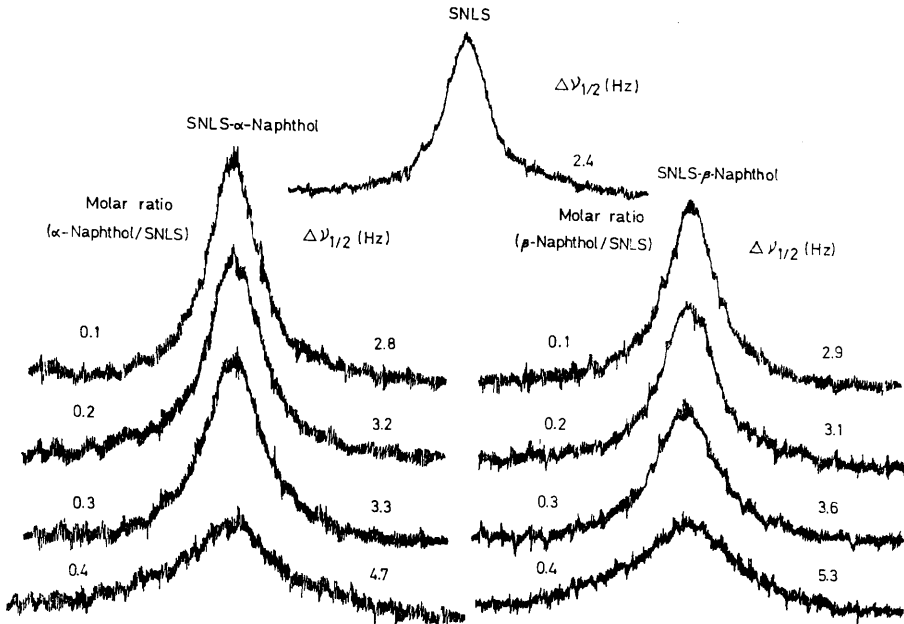


Fig. 9 NMR spectra of  $N-\underline{C}H_2-$  in SNLS- $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol.

model と共に, SNLS-1,3-dihydroxynaphthalene の collision complex model を示す。

### b. SNLS- $\alpha$ -Naphthol 系および

#### SNLS- $\beta$ -Naphthol 系

SNLS の重水溶液に  $\alpha$ -naphthol および  $\beta$ -naphthol を可溶化させた時の, SNLS の trans-N-CH<sub>3</sub>, cis-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub> および acyl-CH<sub>3</sub> の各ピークのケミカルシフトの変化を Fig.7 および Fig.8 に示した。またモル比0.4の時のケミカルシフトの変化を, 1, 3-dihydroxynaphthalene の場合と共に Table II に示した。

Table II Chemical shifts of SNLS hydrogens in the molar ratio of 0.4.

	trans-N-CH <sub>3</sub>	cis-N-CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	acyl-CH <sub>3</sub>
	(Hz)	(Hz)	(Hz)	(Hz)
$\alpha$ -Naphthol	20.8	5.7	9.0	-2.4
$\beta$ -Naphthol	19.4	4.6	8.0	-1.9
1, 3-DHN	20.0	5.6	7.8	-0.8

acyl-CH<sub>3</sub> のピークを除いて, 3つの可溶化質の間にケミカルシフトの変化の大きな差異はない。

Fig.9 には, N-CH<sub>2</sub>- のピークのNMRスペクトルを半値幅  $\Delta\nu_{1/2}$  と共に示した。1, 3-dihydroxynaphthalene の場合, モル比0.4の時, その半値幅は 5.5Hz (Fig.4) であるから, これら3つの可溶化質については, ケミカルシフトの変化と同様に, 大きな差異は認められない。

以上のケミカルシフトの変化と N-CH<sub>2</sub> のピークの半値幅の考察から,  $\alpha$ -naphthol および  $\beta$ -naphthol の可溶化状態は, 上に述べた 1, 3-dihydroxynaphthalene と同様, phenol の可溶化状態によく似ていると考えら

れる。しかし acyl-CH<sub>3</sub> のピークのケミカルシフトの変化に, 可溶化質による差が見られることから, ミセル表面にあるナフタレン環の位置に可溶化質による差があると思われる。

Fig.10 には, SNLS- $\alpha$ -naphthol および SNLS- $\beta$ -naphthol の collision complex model を示す。

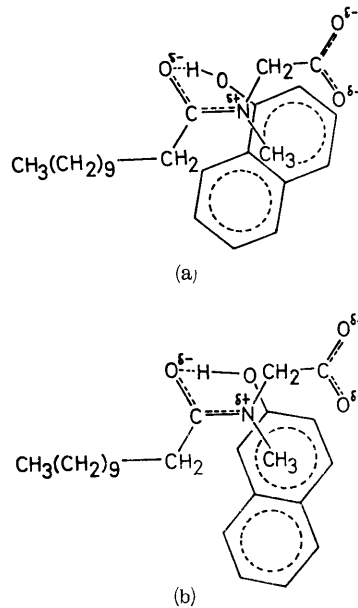


Fig. 10 (a) SNLS- $\alpha$ -naphthol complex model.  
(b) SNLS- $\beta$ -naphthol complex model.

### 文 献

- 岡林博文, 高橋 仁, 奥山政高, 名古屋工業大学学報, **24**, 403 (1972)
- 奥山政高, 中山安明, 三嶋孝司, 岡林博文, 名古屋工業大学学報, **25**, 111 (1973)