

一連の界面活性物質 Sodium N-Acyl Sarcosinates 水溶液の核磁気共鳴スペクトル

岡 林 博 文・高 橋 仁・奥 山 政 高

工 業 化 学 数 室

(1973年9月10日受理)

Proton Magnetic Resonance Studies of Sodium N-Acyl Sarcosinate Solutions

Hirofumi OKABAYASHI, Hitoshi TAKAHASHI and Masataka OKUYAMA

Department of Engineering Chemistry

(Received September 10, 1973)

The proton magnetic resonance spectra of sodium N-acyl sarcosinates in deuterium oxide and their concentration-dependence were measured and analyzed. In monomolecular dispersion state, the fractional populations of *trans* and *cis* forms, P_t , and P_c , of sodium N-octanoyl sarcosinate are the same and in the micelle state, $P_t : P_c = 3 : 1$.

By the line-shape analysis the potential barriers hindering rotation for sodium N-octanoyl sarcosinate in deuterium oxide were evaluated from the temperature-dependence of the N-CH₃ peaks. Arrhenius activation energies of sodium N-octanoyl sarcosinate were about 11.4 kcal/mole in monomolecular dispersion state and 22.0 kcal/mole in the micelle state.

1. 緒 言

従来、界面活性物質の研究に核磁気共鳴を利用した例は、活性物質の化学構造の決定、活性物質溶液の物理化学的性質、固体状界面活性物質の相転移に関する研究に大別できる。しかしながら、界面活性物質の分子形状の研究に利用した例は殆んどみられない。本研究は、単分子分散状態にある界面活性物質の分子構造とミセル状態にあるそれとの差異を明らかにすることを目的とする。

界面活性物質として sodium N-acyl sarcosinates を選んだ。これらの分子は、極性基としてペプチド基 (-CO-N<) と -COO⁻Na⁺ を持つが、ペプチド基の CO-N< 結合が 30~40% の二重結合性をもっているため、*cis* 体と *trans* 体の二つの回転異性体がある。本研究においては、これらの回転異性体の存在比の濃度依存性および単分子分散状態とミセル状態にあるこれらの分子の CO-N< 結合の束縛回転について核磁気共鳴吸収法によって研究を行なった。

2. 実験方法

Sodium N-acyl sarcosinates {sodium N-octanoyl sarcosinate (SNOS), sodium N-decanoyl sarcosinate (SND_eS) および sodium N-lauroyl sarcosinate (SNLS)} は Jungermann ら¹⁾の方法によって合成を行ない、再結晶によって精製した。各々の水溶液中における cmc 値 (35°C, 電導度法による) は SNOS ; 47 mg/cc, SND_eS ; 13 mg/cc, SNLS ; 4 mg/cc である。H¹NMR スペクトルの測定には、日立 R-20 B型を使用した。

3. 結果および考察

Sodium N-Acyl Sarcosinates の NMR スペクトルとその濃度依存性

Fig. 1 および Fig. 2 に SNOS, SND_eS および SNLS の NMR スペクトルとその帰属を示した。*cis* N-CH₃, *trans* N-CH₃ および *cis* N-CH₂, *trans* N-CH₂ の

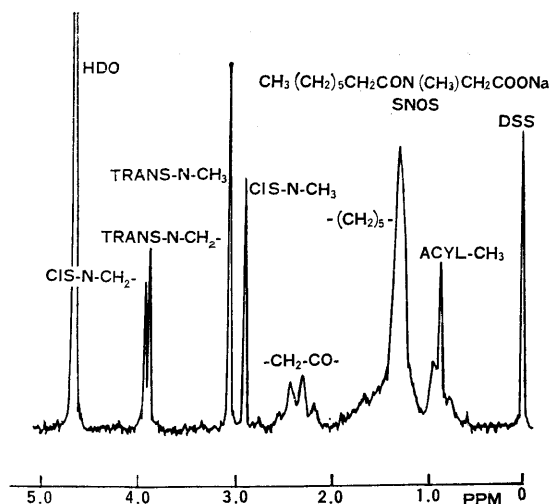


Fig. 1 NMR spectrum of SNOS in deuterium oxide: concentration, 80 mg/cc.

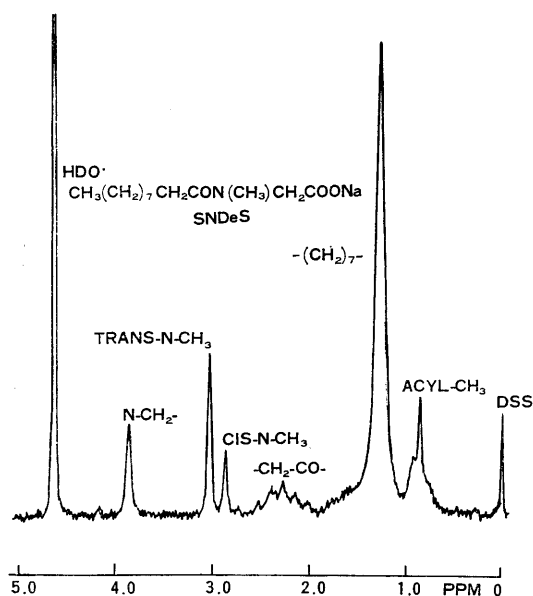


Fig. 2 NMR spectrum of SNDeS in deuterium oxide: concentration, 50 mg/cc.

各ピークははっきりと区別出来る位置にあらわれる。 $N-CH_3$ のケミカルシフトには濃度依存性がみられた。Fig. 3 から明かなように cmc 以上では濃度の増加に伴ってケミカルシフトは高磁場側に移動し、しだいに一定になる。これは、ミセル濃度の増加と共に、ペプチド基の π 電子系の反磁性効果が増したためと考えられる。 $N-CH_2$ のピークにも濃度依存性がみられた (Fig. 4)。つまり, cmc 以下では *cis* $N-CH_2$, *trans* $N-CH_2$ の

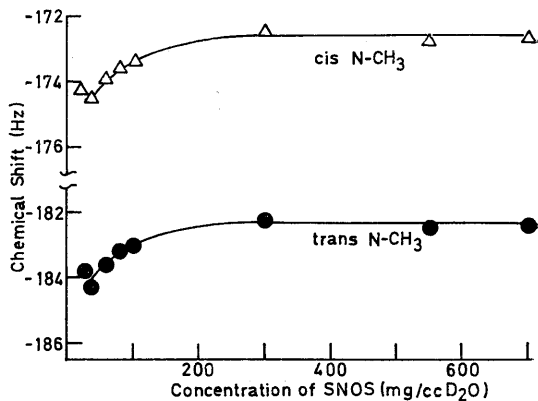


Fig. 3 Concentration-dependence of the chemical shifts for $N-CH_3$ of SNOS.

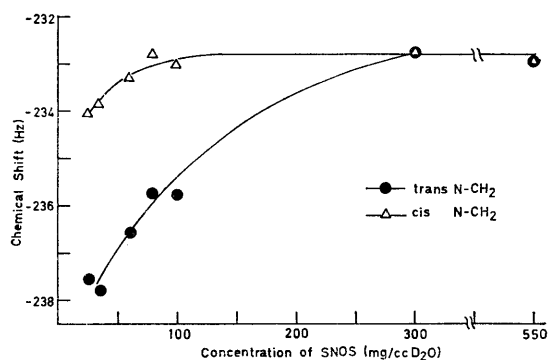


Fig. 4 Concentration-dependence of the chemical shifts for $N-CH_2$ of SNOS.

二本のピークの間隔は殆んど一定であるが, cmc 以上でミセル濃度の増加とともに, これらのピークは接近し, ついに一本になる。SNDeS および SNLS についても同様の傾向がみられた。Fig. 2 において $N-CH_2$ ピークが一本に観測されているのは, これらの化合物が大部分ミセルを形成しているからである。次に, SNOS, SNDeS および SNLS (重水溶液) の NMR スペクトルにおいて, *cis* $N-CH_3$, *trans* $N-CH_3$ のピークの強度比(面積比)の濃度依存性を調べた。Fig. 5 に SNOS の濃度と *trans* の割合の関係を示した。cmc 以下の濃度で, SNOS が単分子分散状態では *trans* の割合は約 46% であるが, cmc 以上の濃度では, ミセル濃度の増加に伴って *trans* の割合が多くなり, 遂に *trans* の割合が約 76% でほぼ一定になる。これは, ミセル状態では *trans* の方が *cis* よりもより安定であることを示唆している。*cis* よりも *trans* の方が極性基の部分の断面積が小さいので, ミセル形成に当って SNOS 分子ができるだけ分子断面積の小さい *trans* 構造をとろうとするからであろう。Fig. 6 および Fig. 7 には, SNDeS および SNLS

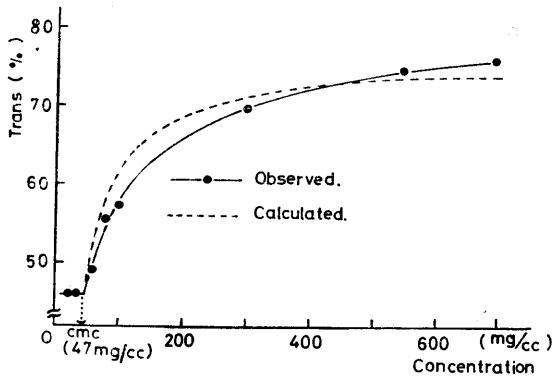


Fig. 5 Concentration-dependence of the trans isomer of SNOS.

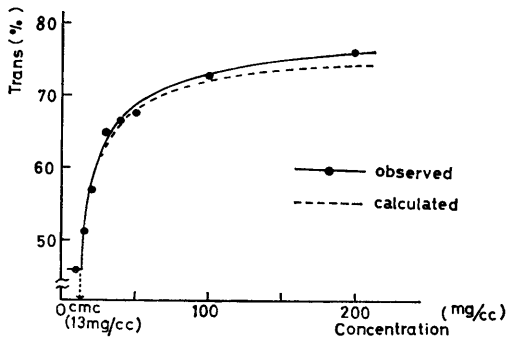


Fig. 6 Concentration-dependence of the trans isomer of SNDeS.

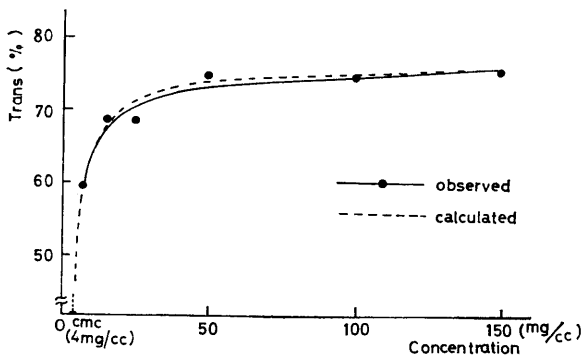


Fig. 7 Concentration-dependence of the trans isomer of SNLS.

の N-CH_3 の強度の濃度依好性を示す。SNDeS, SNLS は cmc が小さいため cmc 以下の測定はできなかった。しかし、全濃度の増加とともにやはり *trans* の割合は増加する。

今, cmc 以上の濃度 (C) で界面活性物質の増加にともない, 単分子分散状態の分子数は一定で, ミセルの数が増加し, 又ミセルの大きさは変化しないと仮定する。次に単分子分散状態における *trans* の割合を $l\%$ 、一個のミセル中での *trans* の割合を $n\%$ とすると, cmc 以上の濃度における *trans* の fractional population P_t との関係は次式であらわされる。

$$100PC = l[\text{cmc}] + n\{C - [\text{cmc}]\} \\ \therefore P_t = \left\{ n - \frac{(n-l)[\text{cmc}]}{C} \right\} \frac{1}{100} \quad (1)$$

単分子分散状態にある sodium N-acyl sarcosinate の *trans* の割合は46%, ミセル状態では76%であるから, これらの値を①式に代入し, 又 $[\text{cmc}]_{\text{SNOS}} = 47 \text{ mg/cc}$, $[\text{cmc}]_{\text{SNDeS}} = 13 \text{ mg/cc}$ および $[\text{cmc}]_{\text{SNLS}} = 4 \text{ mg/cc}$ を使用して, 種々の濃度における *trans* の割合を計算した。その結果を Fig. 6, Fig. 7 および Fig. 8 に点線で示した。これらの計算値と実測値とはほぼ一致している。

又, SNOS および SNDeS については, N-CH_2 のピークにも *trans* ピークと *cis* ピークとで強度比に濃度依存性がみられた。

SNOS の *cis* および *trans* N-CH_3 ピークの温度依存性

SNOS は単分子分散状態 (*cis*:*trans*=1:1) とミセル状態 (*cis*:*trans*=3:7) とでは, CO-N の束縛回転エネルギーは異なることが予想される。そこで SNOS および SNDeS の *cis*, *trans* N-CH_3 ピークの温度可変スペクトルを, 単分子分散およびミセル状態で測定した。さらに, Line Shape Analysis により CO-N の束縛回転エネルギーを求めた。即ち, *trans* および *cis* の寿命をそれぞれ τ_t , τ_c とし *trans*, *cis* 両状態における fractional population P_t , P_c は

$$P_t = \frac{\tau_t}{\tau_t + \tau_c}, \quad P_c = \frac{\tau_c}{\tau_t + \tau_c}$$

である。*trans* \rightleftharpoons *cis* 転移の速度が中程度のとき, 吸収モードの強度は, Gutowsky ら²⁾ によれば (2) 式で与えられる。

$$v = -\gamma H_1 M_0 \{ (1 + \tau T_2^{-1}) S + QR \} / (S^2 + R^2) \quad (2)$$

ここで, $\tau = \tau_t \tau_c / (\tau_t + \tau_c)$

$$S = \tau [T_2^{-2} - \{ (\omega_t + \omega_c) / 2 - \omega \}^2 + (\omega_t - \omega_c)^2 / 4] + T_2^{-1} \\ QR = [(\omega_t + \omega_c) / 2 - \omega]$$

$$\begin{aligned}
 & -(P_t - P_c)(\omega_t - \omega_c)/2 \\
 R = & \{(\omega_t + \omega_c)/2 - \omega\} \{1 + 2\tau T_2^{-1}\} \\
 & + (P_t - P_c)(\omega_t - \omega_c)/2 \\
 T_2 = & T_2 t = T_2 c
 \end{aligned}$$

$$v = -\frac{1}{4} \gamma H_1 M_0 \frac{\tau(\omega_t - \omega_c)^2}{[(\omega_t + \omega_c)/2 - \omega]^2 + \tau^2(\omega_t - \omega)^2(\omega_c - \omega)^2} \quad (3)$$

ここで $\omega = 2\pi\nu$ (ν は周波数) であるから, 式(4)が導かれる。

$$g(\nu) = G \frac{\tau(\nu_t - \nu_c)^2}{[(\nu_t + \nu_c)/2 - \nu]^2 + 4\pi^2\tau^2(\nu_t - \nu)^2(\nu_c - \nu)^2} \quad (4)$$

G は規格化定数である。

(4)式は実際に NMR スペクトルの形状を考察する場合

ω_t および ω_c はそれぞれ $\tau = \infty$ のときの *trans* および *cis* の状態における共鳴角速度を表わす。

次に $P_t = P_c = 1/2$, $T_2 t^{-1} = T_2 c^{-1} = 0$ および $\tau_t = \tau_c = 2\tau$ と仮定すると, (2)式は(3)式のようにになる。

不便である。本研究では中川³⁾が(1)式を dimensionless parameters を使って変形した次式(5)を使用した。

$$v = F \times \frac{[1 + ar] \{-af(f-1) + r(1+ar) + a(f+P_c-1)(f+2arf-ar-P_c)\}}{[-af(f-1) + r(1+ar)]^2 + (f+2arf-ar-P_c)^2} \quad (5)$$

$$a = 2\pi|\nu_t - \nu_c| = 2\pi P_c \tau_t |\nu_t - \nu_c| = 2\pi P_t \tau_c |\nu_t - \nu_c|$$

$$r = 1/2\pi T_2 |\nu_t - \nu_c|, \quad f = (\nu_t - \nu)/(\nu_t - \nu_c) = (\nu - \nu_t)/(\nu_c - \nu_t)$$

F : 規格化定数

trans ⇌ *cis* 転移の速度過程が Arrhenius の式に従うとすれば, 速度定数 k は式(6)で与えられる。

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (6)$$

k_0 は頻度因子であり, E は *trans* ⇌ *cis* 転移の CO-N< 束縛回転のエネルギー障壁値である。 $k = \tau_t^{-1} = \tau_c^{-1} = (2\pi)^{-1}$ であるから, (6)式を変形すると(7)式を得る。

$$\begin{aligned}
 \log_{10} \frac{1}{2\pi\tau|\nu_t - \nu_c|} &= \log_{10} \frac{k_0}{\pi|\nu_t - \nu_c|} \\
 &\quad - \frac{E}{2.303RT} \quad (7)
 \end{aligned}$$

したがって, $1/T$ に対して $\log_{10}[2\pi\tau|\nu_t - \nu_c|]^{-1}$ をプロットして得られる直線の勾配から E が求められる。

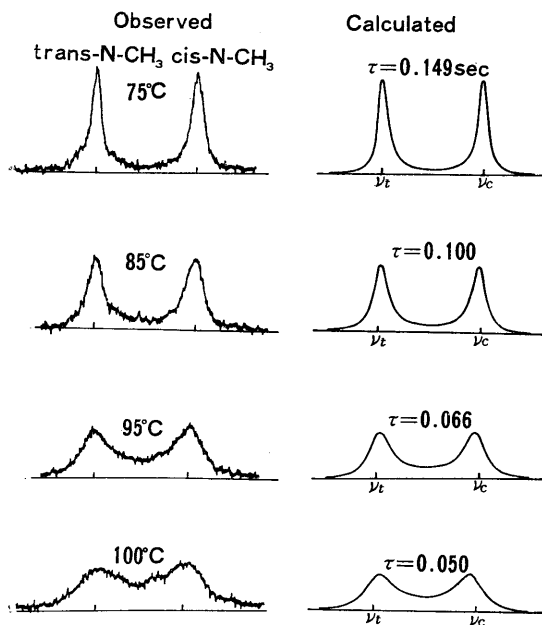


Fig. 8 Experimental and calculated spectra of SNOS. in deuterium oxide (35mg/cc D₂O).

ロットして得られる直線の勾配から E が求められる。

Fig. 8 は(5)式を使って計算したスペクトルと種々の温度で実測したスペクトルを比較したものである。Fig. 9 は $\log_{10}[2\pi\tau|\nu_t - \nu_c|]^{-1}$ の値とそれに対応する温度の逆数をプロットしたものである。その結果, 単分子分

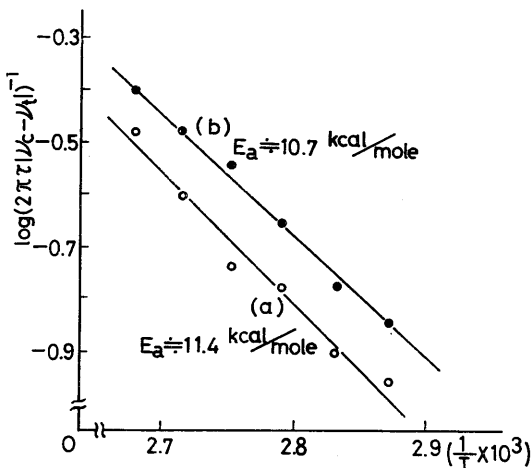


Fig. 9 Arrhenius plot for SNOS and SNDeS in mono-molecular dispersion state.

Temperature dependence of the interconversion rate for (a) SNOS and (b) SNDeS

散状態にある SNOS の CO-N< 束縛回転エネルギーとして 11.4kcal/mole を得た又 SNDeS について同様の実験および考察を行なって 10.7kcal/mole を得た。これらの値は Gutowsky⁴⁾の N, N-dimethyl acetamide に関する実測値 12 ± 2 kcal/mole にほぼ近い。

次にミセル状態にある SNOS の束縛回転エネルギーについても同様の考察を行なった。この場合, Rogers

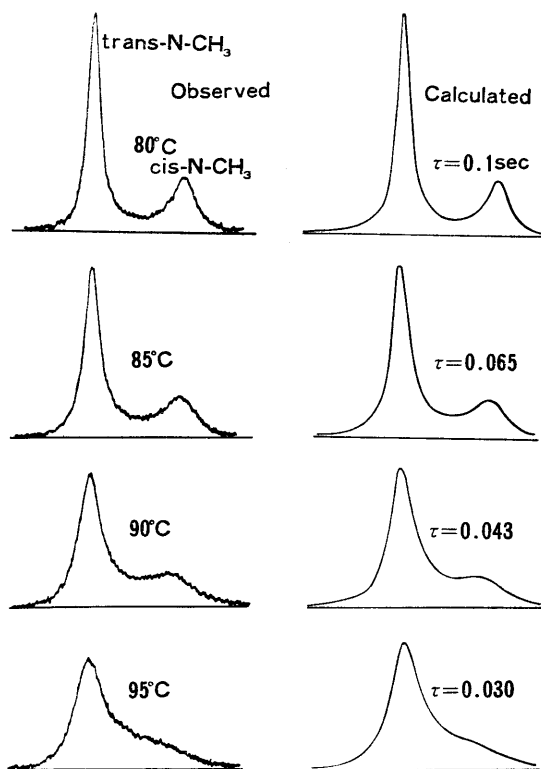


Fig. 10 Experimental and calculated spectra of SNOS in deuterium oxide (600mg/cc).

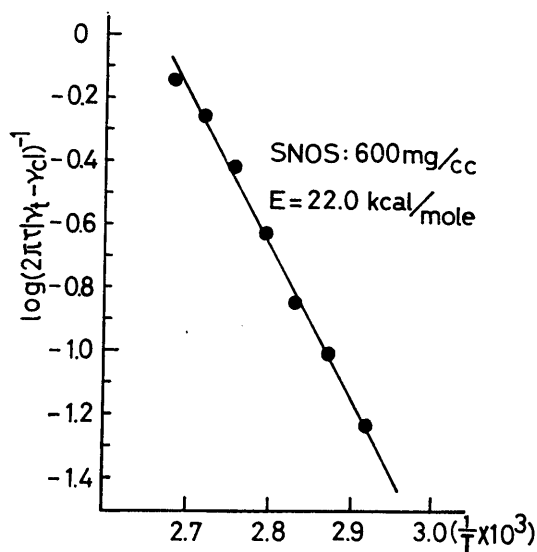


Fig. 11 Arrhenius plot for SNOS in micelle state.

Temperature-dependence of interconversion rate for SNOS.

および Woodbrey によって導入されたより一般的な次式(8)を用いた。

$$v = C \times \frac{(1 + ar_t p_c + ar_c p_t)K + a(f + p_c - 1)L}{K^2 + L^2} \quad (8)$$

ここで, $K = (r_t p_t + r_c p_c) + a(r_t r_c - f(f-1))$

$$L = f(1 + ar_t + ar_c) - (ar_t + p_c)$$

$$r_t = 1/2\pi T_{2t} |\nu_t - \nu_c|, \quad r_c = 1/2\pi T_{2c} |\nu_t - \nu_c|$$

$$f = (\nu - \nu_t) / (\nu_c - \nu_t)$$

である。

Fig. 10 はミセル状態における SNOS の N-CH₃ のピークの実測スペクトルおよび計算スペクトルを示す。Fig. 11 はミセル状態における同様な Arrhenius のプロットを示す。SNOS のミセル状態では, CO-N< 束縛回転エネルギーとして, 22.0kcal/mole を得た。又, SNDeS のミセル状態では, 20.7kcal/mole を得た。つまり, 単分子分散状態のそれらの値に比較して, 約 2 倍になったわけである。

参 考 文 献

- 1) E. Jungerman, J. F. Gercht and I. J. Krems, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 172 (1956).
- 2) H. S. Gutowsky, and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
- 3) T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1006 (1966).
- 4) H. S. Gutowsky, C. H. Holm, A. Saika and G. A. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4809 (1952).
- 5) M. T. Rogers and J. C. Woodbrey, *J. Phys. Chem.*, **66**, 540 (1962).