

Sodium-N-Lauroyl Sarcosinate ミセル 中への benzene およびその誘導体の可溶 化機構 (NMR 法による研究)

岡 林 博 文 ・ 高 橋 仁 ・ 奥 山 政 高

工 業 化 学 教 室

(1972年9月11日受理)

NMR-Studies of the Solubilization of Aromatic Compounds in Sodium N-Lauroyl Sarcosinate Solution

Hirofumi OKABAYASHI, Hitoshi TAKAHASHI
and Masataka OKUYAMA

Department of Engineering Chemistry

(Received September 11, 1972)

Resonance line shifts of hydrogen atoms of sodium N-lauroyl sarcosinate have been measured at several concentrations of aromatic solubilizates in deuterium oxide solution. Benzene, p-xylene, mesitylene and N, N-dimethyl-aniline solubilized in SNLS-D₂O solution are adsorbed at the trans-N-CH₃ of SNLS molecules in the form of collision complex, in addition to the solubilization in the hydrocarbon part of the micelles of SNLS. N-monomethyl-aniline, aniline and phenol mostly formed the collision complexes with the trans-N-CH₃ of SNLS. However, the most benzoic acid molecules are solubilized in the hydrocarbon part near peptide group of micelle, although the remainings are combined with the trans N-CH₃ of SNLS.

1. 緒 言

水に難溶性, または不溶性の有機物質が界面活性剤水溶液に溶解する現象は古くから知られている。そしてこの可溶化現象は, 臨界ミセル濃度 (cmc) 以上の領域で顕著になるという事実から, これらの有機物質はミセル内部の親油性基層に溶け込んでいると解釈されてきた¹⁾。しかし Eriksson ら²⁾ は, NMR と粘度の測定結果から, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 水溶液に benzene 及びその誘導体を可溶化させた場合, 可溶化質はミセル-水界面にも吸着されると主張している。そこで我々は, この可溶化現象を更に詳しく調べるために, 界面活性剤として sodium N-

lauroyl sarcosinate (SNLS) を選び, その重水溶液に benzene 及びその誘導体を可溶化させて, その機構を NMR 法によって調べた。

2. 実験方法

SNLS は Jungermann ら³⁾ の方法によって合成を行ない, 再結晶によって精製した。SNLS 重水溶液の濃度は 150mg/cc であった。SNLS の cmc は約 4 mg/cc であるから, この濃度ではほとんどの SNLS がミセルを形成していると考えられる。これに benzene 及びその誘導体を一定量加え, よく振とうした後, 可溶化した事を確認して NMR 測定を行なった。この可溶化の段階では, 試料を恒温槽内で 35°C に保ちながら行

なった。NMR 測定においては、各々のプロトンの共鳴線の周波数拡大をして、そのケミカルシフトを読みとった。なお内部基準としては DSS (1%) を用いた。NMR スペクトルの測定には、日立-R-20B 型を使用した。測定温度は 35°C であった。

3. 結果および考察

SNLS の NMR スペクトル

SNLS の重水溶液 (150mg/cc) の NMR スペクトルと、その帰属を Fig. 2 に示した。SNLS は極性基として、ペプチド基とカルボキシル基をもつ。またその構造上次のような *cis* と *trans* の 2 つの回転異性体をとる。この *cis*-N-CH₃ と *trans*-N-CH₃ のピーク

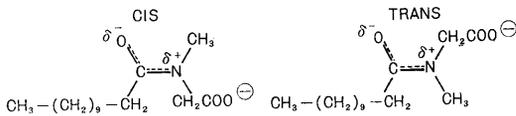


Fig. 1 Rotating isomers of SNLS.

クは、はっきりと区別出来る位置、即ち *trans*-N-CH₃ は 3.00 ppm, *cis*-N-CH₃ は 2.86 ppm にある。*cis* と *trans* の存在比は *cis*-N-CH₃ のピークと *trans*-N-CH₃ のピークの面積比から *cis* : *trans* = 1 : 3 であった。

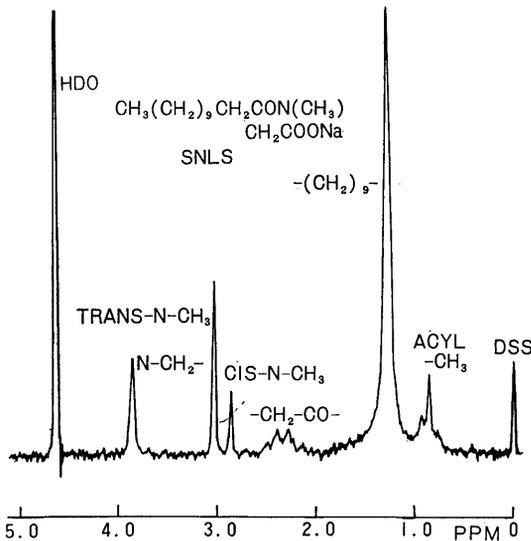


Fig. 2 NMR spectrum of SNLS in deuterium oxide: concentration, 150 mg/cc

SNLS-benzene 系, SNLS-p-xylene 系, SNLS-mesitylene 系および SNLS-N, N-dimethyl aniline 系, Fig. 3, Fig. 4, Fig.

5, Fig. 6 は SNLS の重水溶液に、それぞれ benzene, p-xylene, mesitylene および N, N-dimethylaniline を可溶化させた時の, acyl-CH₃, N-CH₂-, cis-N-CH₃, trans-N-CH₃ の各ピークのケミカルシフトの変化を示す。cis-N-CH₃ のピークは可溶化量の増加に伴なって低磁場側にシフトしている。また trans-N-CH₃ は高磁場側にシフトしている。即ち可溶化された benzene, p-xylene, mesitylene および

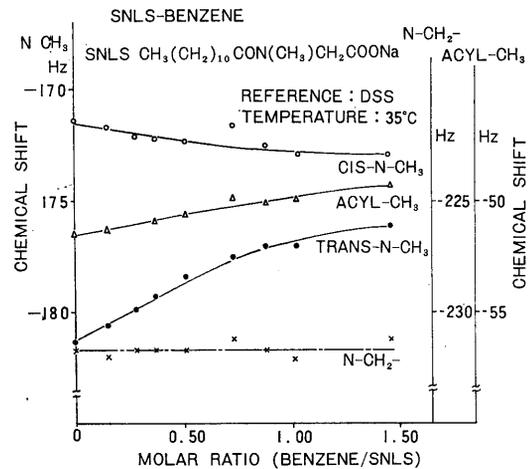


Fig. 3 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of benzene in SNLS-solution.

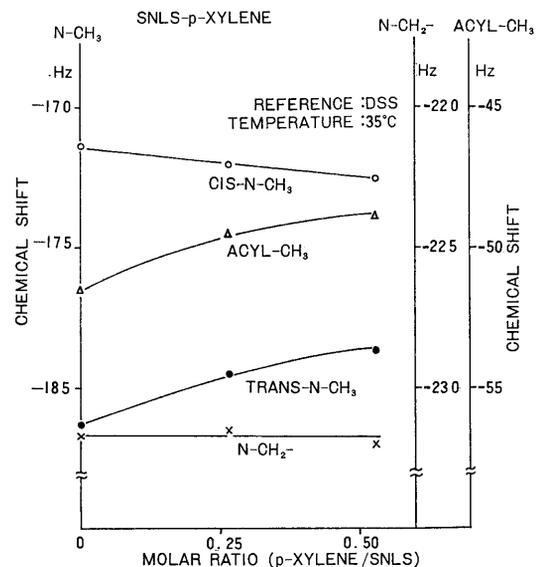


Fig. 4 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of p-xylene in SNLS-solution.

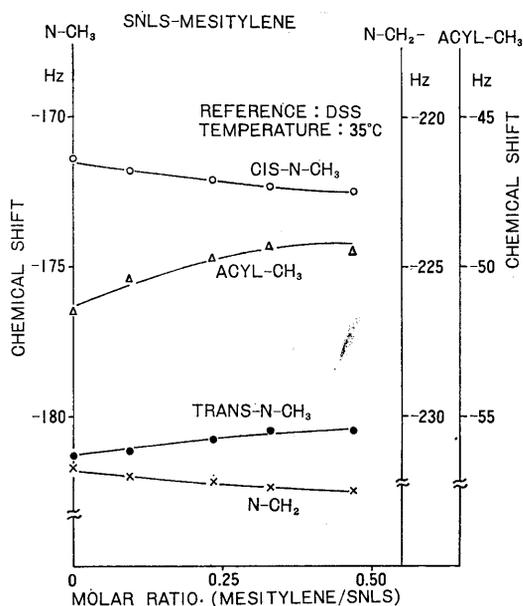


Fig. 5 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of mesitylene in SNLS-solution.

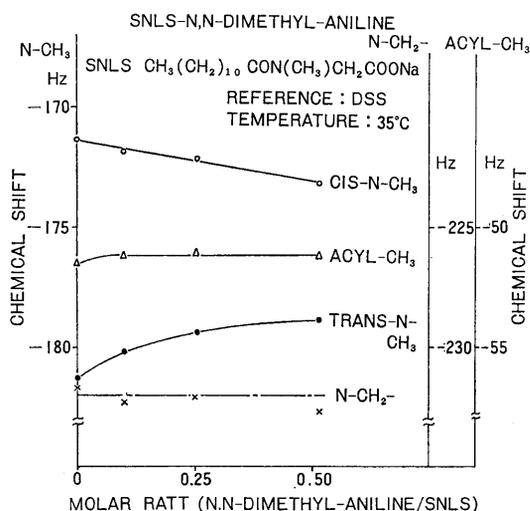


Fig. 6 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of N, N-dimethyl-aniline in SNLS-solution.

N, N-dimethylaniline は, SNLS の trans-N-CH_3 に対しては反磁性効果を, cis-N-CH_3 に対しては常磁性効果をおよぼしている。 acyl-CH_3 については benzene, p-xylene, mesitylene を可溶化させた時は高磁場側にシフトする。つまりこれらの可溶化質が

acyl-CH_3 に対しては反磁性効果をおよぼしていると考えられる。 N, N-dimethylaniline の場合には acyl-CH_3 はほとんど変化しない。

一般に芳香族化合物を溶媒とした時, 溶質のプロトン群は, 溶媒が benzene 環をもっているために反磁性効果を強く受け, それらの NMR スペクトルは高磁場側にシフトする。しかし, SNLS の重水溶液に benzene 及びその誘導体を可溶化させた場合には, それらは SNLS のプロトン群のある部分に対しては反磁性効果を与え, また他の部分に対しては常磁性効果をおよぼしている。この事実はこれらの可溶化質がミセル内に溶けこんでいるだけでなく, SNLS 分子のある部分に選択的に, しかもかなり固定的に配位していることを意味している。すなわち, benzene, p-xylene, mesitylene を可溶化させた場合には, これらの可溶化質はミセル内にも可溶化するが SNLS の trans-N-CH_3 にも配位すると考えられる。このように配位した可溶化質が cis-N-CH_3 に対しては常磁性的に作用するものと考えられる。(Fig.11 参照)しかしN, N-dimethylaniline の場合には, ミセル内部への可溶化より trans-N-CH_3 に配位する機会が多いと考えられる。

SNLS-N-methyl aniline 系, SNLS-aniline 系, SNLS-phenol 系

SNLS の重水溶液に N-methylaniline, aniline, phenol を可溶化させた場合, acyl-CH_3 , cis-N-CH_3 , trans-N-CH_3 , N-CH_2 の各ピークのケミカルシフトの変化を Fig. 7, Fig. 8 及び Fig. 9 に示した。 cis-N-CH_3 のピークは, 可溶化量の増加と共に低磁場側にシフトしている。しかし, N-methyl aniline と aniline の場合にはそのシフトは同じくらい (モル比 1.0 の時, N-methylaniline, aniline のどちらの場合にも約 2 Hz) であるが, phenol の場合はモル比 1.0 の時約 4 Hz でその変化が顕著である。 trans-N-CH_3 は可溶化量の増加に伴って高磁場側にシフトしている。そして N-methylaniline の場合にはモル比 1.0 の時約 7 Hz, aniline, phenol の場合は約 8 Hz であった。 acyl-CH_3 は, この 3 つのいずれの場合にも可溶化量と共に低磁場側にシフトしている。そしてその大きさは, モル比 1.0 の時 N-methylaniline の場合は約 4.3 Hz, aniline の場合は約 7.7 Hz, phenol については約 8.7 Hz で, N-methylaniline の場合に比べて aniline や phenol の場合の変化が著しい。

これらの事実から, モル比 1.0 ぐらいまでは, N-methylaniline, aniline および phenol はミセル内部にはほとんどとけ込まずに, 大部分が trans-N-CH_3 に配位しているものと考えられる。そしてこの 3 つの場

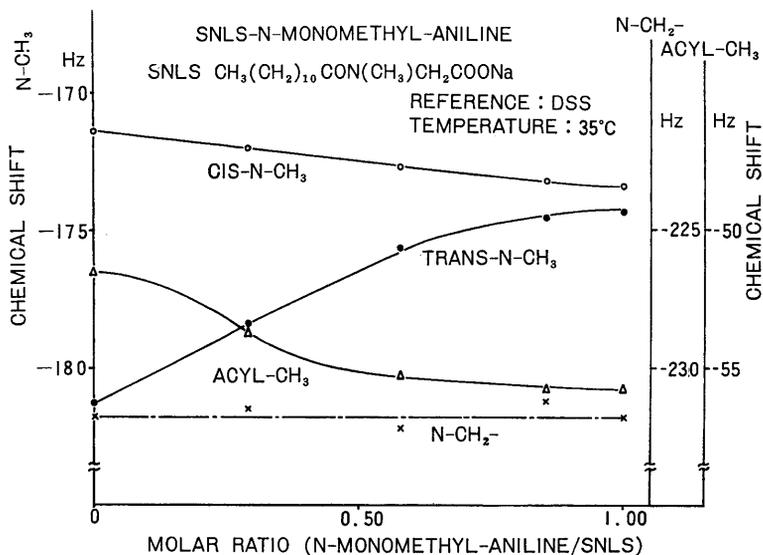


Fig. 7 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of N-monomethyl-aniline in SNLS-solution.

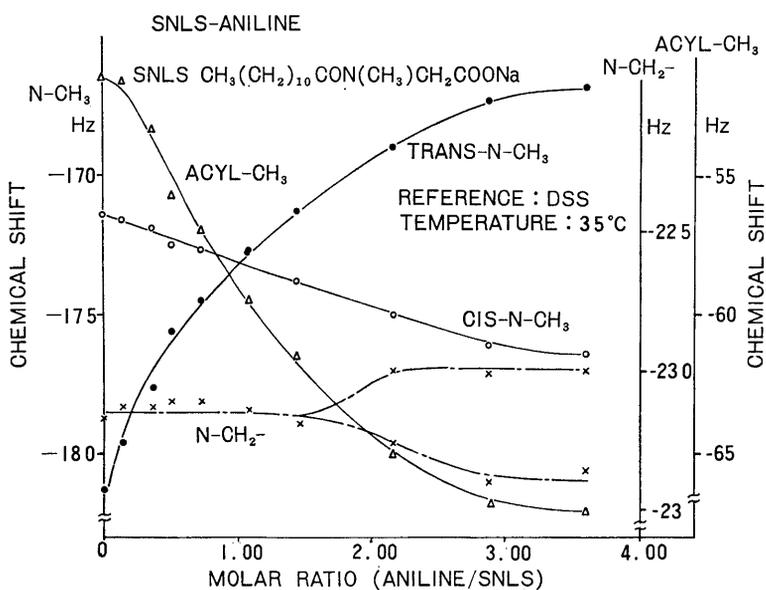


Fig. 8 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of aniline in SNLS-solution.

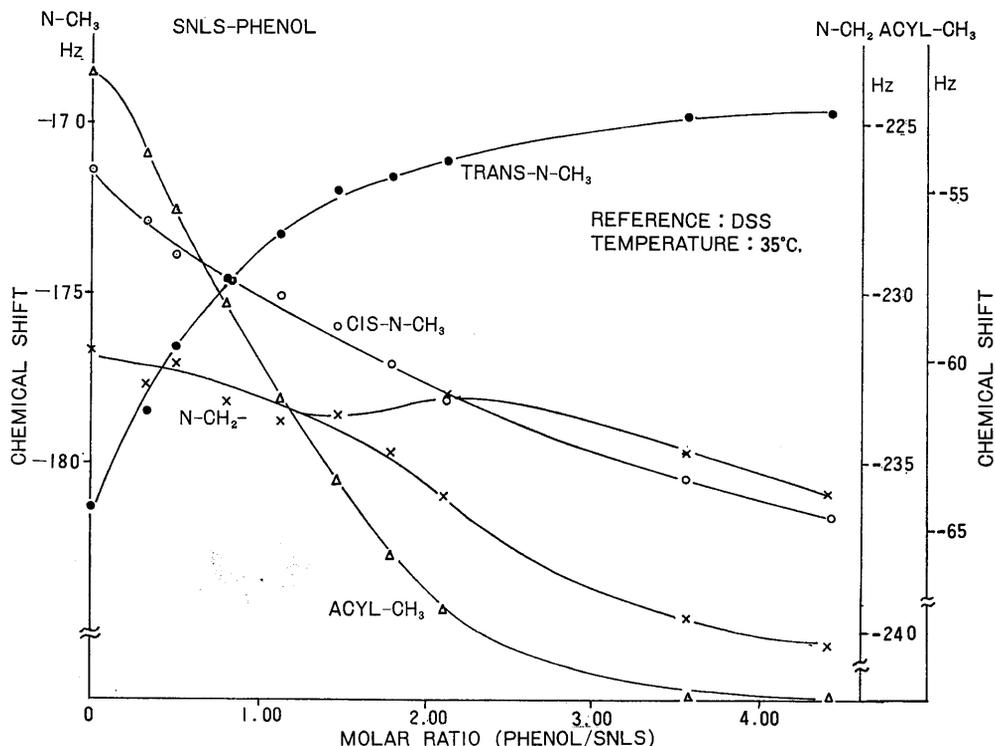


Fig. 9 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of phenol in SNLS-solution.

合, trans-N-CH_3 のシフトの大きさは benzene, *p*-xylene, mesitylene および *N,N*-dimethylaniline の場合よりも大きい。またこのシフトは, *N*-methylaniline よりも, aniline や phenol の場合が大きい。これらの事実から, *N*-methylaniline, aniline, および phenol の置換基は SNLS のカルボキシル基の酸素やペプチド基の酸素と, 水素結合をするため collision complex^{4) 5)} の寿命が長くなり, trans-N-CH_3 に対する反磁性効果が大きくなるものと考えられる。(Fig. 12 参照)

モル比が 1.0 以上になると, cis-N-CH_3 のピークと, trans-N-CH_3 のピークは逆転する。そして cis と trans のピークの間隔は, aniline の場合モル比 3.6 付近で約 9.5Hz, phenol の場合モル比 4.4 付近で約 12Hz であった。また aniline や phenol の場合 N-CH_2^- のピークも 2 本に分裂してくる。そしてその間隔は aniline の場合モル比 3.6 付近で約 3.5Hz, phenol の場合モル比 4.4 付近で約 4.5Hz である。同様にモル比 1.0 以上になると, これらの可溶化の際には, $-(\text{CH}_2)_9-$ のシグナルが分裂してくる。

以上の結果は, 次のような事に起因していると考えら

れる。すなわち, aniline や phenol が SNLS の trans-N-CH_3 に配位すると共に, かなりの部分が SNLS の親水性基に近い炭化水素鎖にも溶け込んで, benzene 面が炭化水素鎖に平行に入っている。そしてそれがまた, acyl-CH_3 に対しては強い常磁性効果を与えているのである。

SNLS-benzoic acid 系

Fig. 10 は benzoic acid を可溶化させた際の, acyl-CH_3 , cis-N-CH_3 , trans-N-CH_3 , N-CH_2^- の各々のピークの変化を示したものである。 acyl-CH_3 は aniline 等の場合と同じく低磁場側にかなり急激にシフトする。そして cis-N-CH_3 , trans-N-CH_3 のシフトについては, その傾向は今までと同じである。しかし変化の大きさは全く逆で, 可溶化量の増加に伴って, cis-N-CH_3 のピークが急激に低磁場側にシフトし, trans-N-CH_3 の高磁場側へのシフトはごくわずかである。また N-CH_2^- のピークの変化についても今まではかなり異なり, 可溶化が増すに従って低磁場側にシフトしている。この場合 trans-N-CH_3 に対する可溶化質の反磁性効果が小さい事実から, trans-N-CH_3 に配位する benzoic acid は少なく, benzene 面はペ

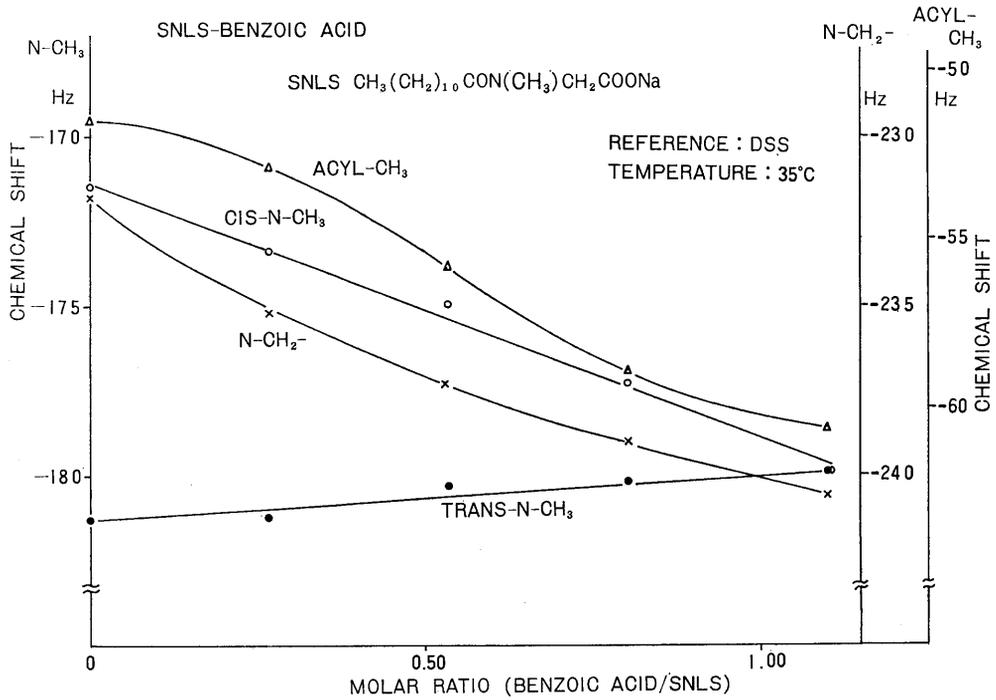


Fig. 10 Resonance line shifts of SNLS hydrogens due to solubilization of benzoic acid in SNLS-solution.

ブチド基に近い炭化水素部に平行に入っているものと思われる。

安息香酸以外の benzene 誘導体の可溶化に際しての collision complex model は, Hatton ら⁴⁾ の報告に基づいて考えると次のようになる。

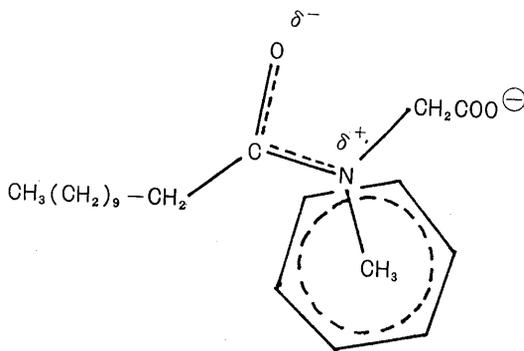


Fig. 11 SNLS-benzene complex.

参考文献

- 1) 日本化学会編, 実験化学講座7, 界面化学 (丸善) 昭和43年 P. 124.
- 2) J. C. Eriksson and G. Gilberg, Acta Chem. d. Scan, 20, 2019 (1966).

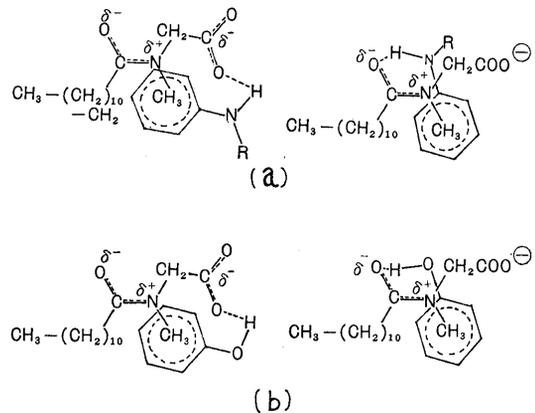


Fig. 12 (a) R=CH₃, SNLS-N-monomethyl aniline complex.
R=H, SNLS-aniline complex.
(b) SNLS-phenol complex.

- 3) E. Jungermann, J. F. Gerecht and I. J. Kreams, J. Am. Chem. Soc., 78, 172 (1956).
- 4) J. V. Hatton and R. E. Richards, Mol. Phys., 5, 139 (1962).
- 5) 日本化学会編, 実験化学講座続12 核磁気共鳴吸収 (丸善) 昭和42年 P. 375.