ヒドロキシル基を有する 2-アミノ酸型両性界面 活性剤の合成と物性 (第2報)*

日 高 久 夫*・川 尻 良 紀**・野 呂 俊 一**

* 明星大学理工学部 (東京都日野市程久保 337)

** 明治薬科大学田無校 (東京都田無市谷戸)

Preparation and Properties of 2-Amino Acid Type Amphoteric Surfactants Containing Hydroxyl Group. II.

Hisao HIDAKA*, Yoshinori KAWAJIRI**, and Shun'ichi NORO**

* Faculty of Science and Engineering, Meisei University
(337, Hodokubo, Hino-shi, Tokyo)

** Meiji College of Pharmacy (Yato-cho, Tanashi-shi, Tokyo)

The 2-aminocarboxylic amphoteric surfactants containing ether and substituted amino groups such as 2-{*N*-[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl]}aminofatty acid (abbreviated as (I)-C_{*n*}) and 2-{*N*'-[2-(2-hydroxyethyl)]aminoethyl}aminofatty acid (abbreviated as (II)-C_{*n*}) were prepared by reaction of 2-bromo fatty acid methyl ester with 2-(2-aminoethoxy)-1-ethanol or 2-(2-aminoethylamino)-1-ethanol and subsequent saponification. The methyl esters employed were ones of lauric, myristic, and palmitic acids. The isoelectric points, the critical micelle concentration (cmc) values, and the dependence of the cmc and surface tension on the pH value were determined. The relationship between log cmc and alkyl chain length (*N*) was expressed as the following equations; log cmc=3.00-0.382·*N* for (I)-C_{*n*} and log cmc=0.33-0.336·*N* for (II)-C_{*n*}. The cmc value of (I)-C₁₂ in alkaline solution was higher than in acidic solution and moreover was higher than that of 2-[*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)]aminododecanoic acid. The surface tension of (I)-C_{*n*} and (II)-C_{*n*} gave a comparatively combined value from 30 to 47 dyn/cm over a wide pH range probably owing to the presence of ether, amino or hydroxyl group.

1 緒 言

カルボン酸型両性界面活性剤にはペタイン型, イミダゾリン型及びβ-アラニン型などがよく知られているが, ヒドロキシル基及びエーテル基やアミノ基などを有する多官能性両性界面活性剤に関する報告は比較的少ない。この様な両性界面活性剤は柔軟化性, 抗菌性, 帯電防止性, 生分解性, 低皮膚刺激性などすぐれた性能を有していると考えられる^{1)~3)}。両性界面活性剤の特徴の一つとして, 酸性領域及びアルカリ領域では良好な性質を示すが, 等電点付近では溶解度が最も小さくなり, あわ立ち力, 乳化力, 浸透力など界面化学的性質が一段と低下するといわれている⁴⁾。これらを防ぐために, 多官能性両性界面活性剤の合成を行った。この様な両性界面活性剤に関して, 阿部ら⁵⁾は3-[2-(アルキルオキシ)エトキシ]

プロピオン酸及び3-[*N*-(2-アルキルオキシ)エチル]アミノプロピオン酸について, また常盤ら⁶⁾は2-{*N*-[2-(カルボキシメトキシ)エチル]}アミノエトキシ酢酸二ナトリウム塩についての報告を行っている。先に著者らはヒドロキシル基を有するα-アミノ酸型両性界面活性剤である, 2-[*N*-(2-ヒドロキシエチル)]アミノ脂肪酸及び2-[*N,N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)]アミノ脂肪酸((III)-C_{*n*}と省略)について報告を行った⁷⁾。

本研究においてα-アミノ基の側鎖中にエーテル基を有する両性界面活性剤2-{*N*-2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]}アミノ脂肪酸塩((I)-C_{*n*}と省略)及びアミノ置換基を有する2-{*N*'-2-[*N*'-(2-ヒドロキシエチル)]アミノエチル}アミノ脂肪酸塩((II)-C_{*n*}と省略)の合成を行い, その基礎的物性, 特に等電点, 解離定数, cmc値, 表面張力及びcmc値のpH依存性などに

* 第1報: 日高, 古田, 石川, 油化学, **27**, 304 (1978)

ついて測定を行った。

また Gibbs の吸着等温式を使い (I)-C_n と (II)-C_n の化学構造の違いによる分子の占める断面積について、及び (I)-C_n と (III)-C_n は α-アミノ脂肪酸のエチレンオキシド 2 mol 付加体の異性体であり、これらの界面物性の比較検討を行った。

2 実 験

2.1 両性界面活性剤の合成

目的の両性化合物は下記のように合成を行った。

ただし R; $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$

2.1.1 試薬

出発物質の 2-ブromo脂肪酸メチルは前報⁷⁾と同様の方法で合成された。減圧蒸留により精製を行ったものを使用した。

2-ブromododecan酸メチル; $n_D^{25} 1.4295$, $d_4^{25} 0.9713$; 2-ブromotetradecan酸メチル; $n_D^{25} 1.4562$, $d_4^{25} 1.0604$; 2-ブromohexadecan酸メチル; $n_D^{25} 1.4540$, $d_4^{25} 1.0026$ 。

2-(2-アミノエトキシ)-1-エタノール及び2-(2-アミノエチルアミノ)-1-エタノールは和光純薬製(特級)の市販品をそのまま使用した。

2.1.2 2-{N-[2-(2-ヒドロキエトキシ)エチル]}アミノ脂肪酸塩 ((I)-C_n) の合成

各 2-ブromo脂肪酸メチル (1 mol) と 2-(2-アミノエトキシ) エタノール (2 mol) を三つ口フラスコに入れ、窒素気流中 150°C, 3 h 加熱かくはんした。反応後冷却して、約 pH 6.8 になるまで水酸化カリウム-エタノール溶液を加え、析出した白色の臭化カリウムを濾過して除き、次にエタノールを留去し、アセトンから再結晶を行い、2-{N-[2-(2-ヒドロキエトキシ)エチル]}アミノ脂肪酸メチルの白色結晶を得た。次に水酸化ナトリウムのエタノール水溶液で 2 h 還流、けん化を行った。溶液を冷却して得られた白色粉末をアセトン-エタノール混液より再結晶を行い、(I)-C_n の Na 塩を合成した。IR (cm⁻¹): 1670, 1400 (COO⁻), 3300 (OH), 1125 (C-N), 830 (N-H), 1065 (C-O), 1460, 1360, 1080 (C-O-C); PMR (δ, ppm), 0.90 (3H, t, -CH₃), 1.30 (鎖長のメチレン基-(CH₂)_n-), 1.60 (-CH₂-C-), 2.82

(2H, -N-CH₂-C-O), 3.10 (2H, -O-C-CH₂-OD), 3.65~3.72 (4H, C-CH₂-O-CH₂-C), 各 (I)-C_n の同族体の元素分析値を Table-1 に示した。なお (I)-C_n の Na 塩をカルボン酸H型に変えるには、エタノールに

溶解した Na 塩に塩酸-エタノール溶液を pH 6.8 になるまで加え、析出した NaCl を濾過後、冷却して結晶を析出させ、さらにアセトン-エタノール混液で再結晶を行い、カルボン酸型を得た。

2.1.3 2-{N-2-[N'-(2-ヒドロキエチル)]アミノエチル}アミノ脂肪酸塩 ((II)-C_n) の合成

2-ブromo脂肪酸メチル (1 mol) と 2-(2-アミノエチルアミノ) エタノール (2 mol) を前述と同様な方法で反応させた後、エタノール溶液中に乾燥塩酸を吹き込み、過剰のエタノールアミンを塩酸塩の形として濾過除去し、

水酸化ナトリウム-エタノール溶液でけん化し、エタノールを留去後、濃縮液をアセトン-エタノール混液から、ドライアイスで冷却して再結晶を行った。IR (cm⁻¹): 1630, 1430 (COO⁻), 3250 (-OH), 1125 (C-N), 830 (N-H); PMR (δ, ppm): 0.88 (3H, t, -CH₃), 1.30 (-CH₂)_n-, 1.42 (2H, -CH₂-C-), 2.68~2.82 (6H, -N-CH₂-CH₂-N-CH₂-), 3.69 (2H, -C-CH₂-OD), 元素分析値については Table-1 に示した。

Table-1 The elementary analyses of
 $\text{R}-\text{CH}-\text{COONa}$
 $\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ and
 $\text{R}-\text{CH}-\text{COONa}$
 $\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Abbr.	R-	Found (Calcd.) (%)		
		C	H	N
(I)-C ₁₂	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ -	58.77 (59.04)	9.85 (9.93)	4.18 (4.30)
(I)-C ₁₄	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ -	61.31 (61.15)	10.45 (10.28)	3.78 (3.96)
(I)-C ₁₆	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ -	62.77 (62.95)	10.53 (10.59)	3.62 (3.67)
(II)-C ₁₂	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ -	59.46 (59.22)	10.32 (10.27)	8.75 (8.63)
(II)-C ₁₄	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ -	60.99 (61.32)	10.71 (10.60)	8.16 (7.95)
(II)-C ₁₆	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ -	62.85 (63.11)	11.15 (10.88)	7.49 (7.36)

2.2 表面張力及び cmc 値の測定

表面張力はウイヘルミー法表面張力計(島津 ST-1 型)を用い 30°C で測定した。試定試料溶液及び pH 調整 cmc 値の求め方は前報と同じ方法で行った⁷⁾。

2.3 等電点及び解離定数の測定

等電点及び解離定数の決定は電位差滴定法によった。窒素気流, 25°C 恒温そう中で、各両性界面活性剤のナ

トリウム塩 1% 水溶液 20 ml をビーカーに取り、塩酸標準溶液を滴下かくはんし、一定時間後 pH メーター（日立堀場 F-5 型、精度 0.01 pH 単位）で pH を読みとった。その滴定量 V_{HCl} と pH との関係より、単位 pH 当たりの塩酸滴定量の微分値 (dV_{HCl}/dpH) を計算し、その極小値より pK_1 , pK_2 及び pK_3 の解離定数を求めた⁹⁾。

また等電点 pI は (I)- C_{16} については $(pK_1 + pK_2)/2$ より、(II)- C_{16} については $[(pK_1 + pK_2)/2 + pK_3]/2$ から求めた。

電導度計（東亜電波 CM-1 DB 型）を用いても等電点の測定を行った⁹⁾。

2.4 IR 及び PMR スペクトル

IR 測定（島津 IR-400 型）は KBr 錠剤法によった。

PMR 測定（日立 R-22, 90 MHz）は重水中で DSS [sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonate] を内部標準物質として用い、5 mM 以上の濃度で 80°C で測定を行った。

3 結果及び考察

pH 変化に対する電導度及び電位差滴定法による単位 pH あたりの塩酸滴定量 (dV_{HCl}/dpH) の結果を Fig. 1 に示す。

(A) Electric conductivity vs pH value in a 1.0 mM aqueous solution at 15.0°C.
(B) Differential curve of HCl (ml) volume per unit pH, calculated from the titration curve.

Fig. 1 Isoelectric point pI and dissociation constant pK_1 , pK_2 , and pK_3 .

電導度法によると (I)- C_{16} 及び (II)- C_{16} ともに pH 2 以下では完全にカチオン性を示し、pH 2~12 の幅広い等電領域を有し、pH 12 以上では完全にアニオン性を示すことがわかった。しかし等電点を正確に求めることができにくいので電位差滴定法によって求めた。(I)- C_{16} については極小値から解離定数 pK_1 4.3, 解離定数 pK_2

9.0, 等電点 pI は 6.7 が求められた。

(II)- C_{16} に関しては三つの極小値が得られ、解離定数 pK_1 4.0, 解離定数 pK_2 , pK_3 は 7.5 及び 9.0 で、等電点 pI は 6.1 であった。

すなわち、(II)- C_{16} の Na 塩が最初に塩酸で中和されさらにカルボニル基の吸引力から推定して $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$ のアミノ基が $-\text{NH}_2^{\oplus}$ -基になり、引き続き $\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ のアミノ基が $-\text{NH}_2^{\oplus}$ -基に変化すると予想される。

Fig. 2 The relationship between surface tension and concentration at 30°C and pH 10.

Fig. 2 は pH 10 における (I)- C_n 及び (II)- C_n についての濃度の対数に対する表面張力の関係である。このグラフの屈曲点より cmc 値を求めると (I)- C_n については C_{16} (0.74 mM) < C_{14} (5 mM) < C_{12} (25 mM) の順になり、アルキル鎖長が短くなるにつれて、cmc 値は大きな値を示した。(II)- C_n についての cmc 値は C_{16}

(0.01 mM) < C_{14} (0.035 mM) < C_{12} (0.02 mM) の順になり同様な傾向がみられた。log cmc 値と全炭素鎖長 (N) の関係は直線関係になり, $\log \text{cmc} = A - B \cdot N$ を最小二乗法により計算を行うと¹⁰⁾ (I)- C_n に関しては $\log \text{cmc} = 3.00 - 0.382 N$, (II)- C_n に関しては $\log \text{cmc} = 0.33 - 0.336 N$ の関係式で表された。前報の (III)- C_n との比較を行うと, 各 C_{12} , C_{14} , C_{16} の同一鎖長について, (I)- C_n > (III)- C_n > (II)- C_n の順に低濃度でミセル形成が起こることがわかった。

Fig. 3 The dependence of the cmc on pH value for (I)- C_{12} and (III)- C_{12} .

Fig. 3 は (I)- C_{12} に関する cmc 値の pH 依存性を示した。cmc 値は pH によって変化し, アルカリ側では大きく, 酸性側では小さい。このことは水溶液の pH によって, アニオン型 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ またはカチオン型 $(-\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Cl}^-$ になり, 荷電状態が変化し, これによってミセル構造も変化するためと考えられる。(I)- C_{12} の異性体である (III)- C_{12} に関して前報より引用し比較すると, アルカリ側の方が大きい cmc 値を示す同様な傾向を与えている。また化学構造的にはお互に 2-アミノ脂肪酸のエチレンオキシド付加体であるが, 側鎖に $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 基を有している (III)- C_{12} の界面活性剤の方が側鎖に $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基を有している (I)- C_{12} より高濃度でミセル生成が起こるという結果を得た。他の界面活性剤の cmc 値の pH 依存性について調べると, 常盤らは N -ドデシル- N,N -ビス {2-(カルボキシメトキシ) エチル} アミン塩について cmc 値がアルカリ側で大きく酸性側で小さいという結果を, 電位差滴定法による荷電量から説明を行っている⁹⁾。 N -デシル- β -アラニンについては反対に酸性側の方がアルカリ側より高い cmc 値を示した報告をしているが¹¹⁾, いずれにしても両性界面活性剤の cmc 値は pH 値によって変化する。

Fig. 4 に (I)- C_{16} 及び (II)- C_{16} についてのそれぞれの cmc 値より高い濃度での表面張力の pH 依存性を示した。全 pH 領域でほぼ 35~47 dyn/cm であった。等

Fig. 4 The dependence of the surface tension on pH value for (I)- C_{16} and (II)- C_{16} .

電点付近での表面張力の変化は認められなかった。

気液相の吸着量 Γ は Gibbs の吸着等温式 $\Gamma = -\frac{1}{2RT} \times \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}$ を使い Fig. 2 の各 cmc 点より以下の濃度に対する表面張力のこう配より, 界面活性剤 1 分子の占める面積を計算し, モデル分子構造について推察を行った¹²⁾。ここで γ は表面張力 (dyn/cm), C は界面活性剤のモル濃度, 界面活性剤の 1 分子の占める面積 $A = 1/N\Gamma$ で表される。なお N はアボガドロ数である。その結果 (I)- C_{12} については $139 \text{ \AA}^2/\text{分子}$, (I)- C_{14} について $163 \text{ \AA}^2/\text{分子}$, (I)- C_{16} については $177 \text{ \AA}^2/\text{分子}$ であった。(II)- C_{12} については $62 \text{ \AA}^2/\text{分子}$, (II)- C_{14} $61 \text{ \AA}^2/\text{分子}$, (II)- C_{16} $64 \text{ \AA}^2/\text{分子}$ であった。(I)- C_n の方が (II)- C_n より大きな断面積を有し, 大きなバルキー構造を持つことが推定される。

上図の様に (I)- C_n は 2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル基が広がった構造をもち, カルボキシラートと分子内結合をしていないと考えられる。(II)- C_n は (I)- C_n に比べて約半分の占有面積しか持っていないため, アミノ基の水素とカルボキシラートの酸素原子が水素結合による分子内結合をして, 環状構造をしていると思われる。参考のため (III)- C_{12} の断面積は $146 \text{ \AA}^2/\text{分子}$ で, 広がったバルキー構造をもつと考えられ, カルボキシラート- COO^- と $-\text{OH}$ の水素結合は生じていないと推定される。さらに (I)- C_n と (II)- C_n についても $-\text{OH}$ 基と $-\text{COO}^-$ 基との分子間が離れているので分子内結合は起きていないと考えられる。

終わりに, 本研究をすすめるにあたり御援助いただいたミヨシ油脂中研, 高井 誠, 守屋雅文両博士に, また元素分析をして

いただいた明葉大、竹内由理子氏に感謝致します。この研究の一部は昭和 51 年日本薬学会及び日本化学会第 35 回秋年会で発表したものである。

(昭和 53 年 5 月 25 日受理)

文 献

- 1) A. Schmitz, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **55**, 10 (1953)
 - 2) C.D. Moore, *Soc. Chem. Ind. Monograph*, **19**, 193 (1965)
 - 3) 日高久夫, 武林 敬, 小石真純, *工業材料*, **24**, 62 (1976); **24**, 89 (1976)
 - 4) D.L. Andersen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 188 (1957)
 - 5) Y. Abe, S. Osanai, S. Matsumura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 357 (1972)
 - 6) 常盤文克, 大木健司, *油化学*, **19**, 901 (1970)
 - 7) 日高久夫, 古田俊光, 石川 正, *油化学*, **27**, 304 (1978)
 - 8) 日高久夫, 清 尚佳, 古田俊光, 石川 正, *油化学*, **27**, 370 (1978)
 - 9) 石川 正, 日高久夫, *明星大学研究紀要*, **11**, 7 (1975); **12**, 39 (1976)
 - 10) H.B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953)
 - 11) T. Okumura, K. Tajima, T. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1067 (1974)
 - 12) T. Hikota, M. Nakamura, S. Machida, K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 784 (1971)
-