報 文

FT-IR 分光法による長鎖アルキルアミン
塩酸塩-水系の相転移挙動藤原 正美^{*1}・宮下 広夫^{*1}・河合 武司^{*2,*3}
谷村 俊之^{*2}・今野紀二郎^{*2,*3}^{*1} ライオン(株)界面科学センター (〒132 江戸川区平井 7-13-12)^{*2} 東京理科大学工学部 (〒162 新宿区神楽坂 1-3)^{*3} 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 新宿区神楽坂 1-3)Phase Transitions Behavior of Long Alkylamine
Hydrochloride-Water Systems by FT-IR SpectroscopyMasami FUJIWARA^{*1}, Hiroo MIYASHITA^{*1}, Takeshi KAWAI^{*2,*3},
Toshiyuki TANIMURA^{*2}, and Kijiro KON-NO^{*2,*3}^{*1} Surface Science Research center, Lion Corporation
(13-12, Hirai 7, Edogawa-ku, Tokyo, 〒132)^{*2} Faculty of Engineering, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)^{*3} Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

Abstract : Thermotropic phase transitions of octadecyldimethylamine hydrochloride (OHC) and dioctadecylmethylamine hydrochloride (DOHC)-water systems were studied by fourier transform infrared spectroscopy. In the OHC system, coagel-gel and gel-liquid crystalline phase transitions occurred at 22 and 50°C, respectively. In the DOHC-water system, coagel and liquid crystalline states were confirmed present but not the gel state. In the coagel phase, methylene chains took on a *trans*-zigzag conformation with the hydrophilic part remaining in a fixed state. In the gel phase, rotational motion of the methylene chains about the chain axis was noted in the hexagonal lattice, and the hydrophilic part was in a fused state. In the liquid crystalline phase, hydrophobic and hydrophilic parts were in fused states.

Key words : FT-IR spectroscopy, cationic surfactant, phase transition

1 はじめに

カチオン界面活性剤は衣類の柔軟剤に利用されているが、その性能は吸着挙動や吸着状態と密接に関連していると考えられるため、吸着挙動を支配している要因である水溶液中における界面活性剤分子の状態を明らかにすることは重要な課題である。

水溶液中の界面活性剤分子の状態を調べる方法としては、各官能基ごとの情報を与える FT-IR 分光法が有効で、すでにリン脂質など両親媒性物質-水系の相転移挙

動については数多く報告されている^{1)~4)}。生体膜と類似の構造を有するカチオン界面活性剤のジオクタデシルジメチルアンモニウム=クロリド-水系についても DSC と FT-IR 分光法から研究され、ある水濃度範囲でコアゲル、ゲルおよび液晶相が存在することや、各相における界面活性剤分子や水の状態について詳しく報告されている^{5)~8)}。

本研究では、柔軟剤の一鎖型および二鎖型アミン塩酸塩-水系の FT-IR スペクトルを温度を変えて測定し、それぞれの相転移挙動や各相における界面活性剤分子の状態について検討した。

2 実 験

カチオン界面活性剤としては、オクタデシルジメチルアミン塩酸塩 (OHC) およびジオクタデシルメチルアミン塩酸塩 (DOHC) を用いた。ただし、OHC および DOHC のアルキル鎖にはヘキサデシル基が34%含まれていた。それぞれの界面活性剤に所定量の蒸留水を加えた後、70℃で5h静置させて均一試料とした。界面活性剤濃度は70 wt%である。

FT-IR 透過スペクトル測定には、フッ化カルシウム窓板を固定した Spectra Tech 社製の液体セルホルダーを用いた。スパーサは使用せず、試料の厚みを数 μm とした。試料温度は、液体セルホルダーの周囲に恒温水を循環させて制御し、銅-コンスタンタン熱電対をフッ化カルシウム板と O-リングの間に挿入して測定した。

試料を安定な相に転移させるために 0℃で12hアニーリングし、各所定温度に昇温した後、熱平衡にさせるため15min静置してから赤外吸収スペクトルの測定を行った。

FT-IR スペクトルは、TGS 検知器を備えたニコレー社製 510M 型 FT-IR 分光光度計で測定した。インターフェログラムの積算回数は200回、分解能は 4 cm^{-1} とした。

3 結果および考察

3.1 OHC-水系の相転移挙動

3.1.1 アルキル鎖の状態

Fig. 1 には、OHC-水系の CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示した。CH₂ 逆対称および対称伸縮振動に帰属される 2920 および 2850 cm^{-1} の吸収は、温度の上昇とともに高波数側へ移動し、さらにそのバンド幅も増大した。Fig. 2 には、CH₂ 逆対称伸縮振動バンド [$\nu(\text{CH}_2)$] と CH₂ 変角振動バンド [$\delta(\text{CH}_2)$] の波数変化を示した。Fig. 2 からわかるように、 $\nu(\text{CH}_2)$ と $\delta(\text{CH}_2)$ の波数は 22℃ および 50℃ で段階的に変化した。すなわち、 $\nu(\text{CH}_2)$ は 22℃ ではわずかに、50℃ 付近では顕著に高波数シフトした。一方、 $\delta(\text{CH}_2)$ の吸収は、22℃ 以下では 1463 cm^{-1} と 1474 cm^{-1} に、22~50℃ では 1468 cm^{-1} に、50℃ 以上では 1467 cm^{-1} に現れた。22℃ および 50℃ の波数変化はアルキル鎖の状態やそのマイクロ環境が変化したことに起因することから^{3),9)}、OHC-水系には3つの相 (I, II および III) が存在することがわかる。

ここで、 $\nu(\text{CH}_2)$ はアルキル鎖のコンフォメーションに敏感で、アルキル鎖がトランスジグザグ構造の固体状態では 2918 cm^{-1} 付近に、ゴッシュ構造を含む融解状態では 2924 cm^{-1} 付近に現れることが知られている^{3),9)}。したがって、Fig. 2 の $\nu(\text{CH}_2)$ の波数から、

Fig. 1 Infrared Spectra of OHC-Water System in the CH Stretching Region at Various Temperatures.

Fig. 2 Temperature Dependence of the Wavenumber of the Antisymmetric CH₂ Stretching Band $\nu(\text{CH}_2)$ (○) and CH₂ Scissoring Band $\delta(\text{CH}_2)$ (●) of OHC-Water System.

50℃以下のIおよびII相ではアルキル鎖はトランスジグザグ構造であり、それ以上のIII相ではゴッシュ構造を含む融解状態にあることがわかる。

さらに、 $\delta(\text{CH}_2)$ は分子間相互作用に敏感な吸収で、その吸収ピークの数および波数からアルキル鎖のサブセルパッキングを判別することができる^{10),11)}。すなわち、 $\delta(\text{CH}_2)$ がI相では 1474 cm^{-1} と 1463 cm^{-1} に、

II相では 1468 cm^{-1} に現れていることから、アルキル鎖のサブセルパッキングは前者では斜方晶系、後者では六方晶系である。また、III相で 1467 cm^{-1} に現れたことはアルキル鎖間の秩序性がないことを示している。

3・1・2 親水基部の状態

OHC-水系では低温側からI、IIおよびIII相が存在することが明らかとなったが、次に各相における親水基部の状態について検討することとした。Fig. 3 には、種々の温度におけるNH伸縮振動領域のスペクトルを示した。 20.0°C 以下のスペクトルには 2650 cm^{-1} の強い吸収が数本の弱い吸収と重なって観測された。 25.4°C 以上では、前者の吸収は 2700 cm^{-1} へ移動し、後者のそれらはほぼ消滅した。また、 2650 cm^{-1} バンドは 2700 cm^{-1} バンドよりシャープであった。

赤外吸収のバンド幅は液体状態より固体状態の方が一般的に小さいことから、 20°C 付近におけるスペクトル変化は親水基部の融解によるものと考えられる。したがって、親水基部はI相では固体状態にあるが、IIおよびIII相では融解していると結論できる。

OHC-水系のI、IIおよびIII相における親水基部およびアルキル鎖の状態は、既報のオクタデシルトリメチルアンモニウム=クロリド(ODAC)-水系のコアゲル、ゲルおよび液晶相のそれぞれとほぼ一致していることがわかった¹²⁾。したがって、I相はアルキル鎖および親水基部がともに固体状態のコアゲル相、II相は親水基部のみが融解しているゲル相、III相は両者が融解状態にある

液晶相であることが明らかとなった。

ここで、ゲル相で親水基部が融解状態であるのは、アルキル鎖が六方晶系、すなわち、トランスジグザグ構造を保ちながらメチレン鎖軸を中心に回転している相であることから考えて、親水基部の2個のメチル基も窒素原子を中心に回転するためと思われる。

3・1・3 水の状態

Fig. 4 には、各温度における水のOH伸縮振動領域のスペクトルを示した。図からわかるように、 3400 cm^{-1} のブロードな吸収と 3250 cm^{-1} の弱い吸収が現れた。バルク水のOH伸縮振動バンドに帰属される 3400 cm^{-1} の吸収は温度によらずほぼ一定であった。一方、後者の帰属は、親水基部に強く結合した束縛水のOH伸縮振動バンドあるいはバルク水のOH変角振動バンドの2倍音と考えられる。

23.2°C 以上のスペクトルはバルク水のそれと一致することから^{7),12)}、ゲルおよび液晶相の 3250 cm^{-1} バンドはOH変角振動の倍音であると考えられる。しかし、 20.0°C 以下ではその吸収強度は比較的大きいことから、束縛水のOH伸縮振動バンドが重なっていると考えられる。したがって、コアゲル相では束縛水が存在し、ゲルおよび液晶相ではバルク類似水のみが存在していると考えられる。このことは、親水基部がコアゲル相では固体状態で、ゲルおよび液晶相では融解状態である結果とよく一致する。

Fig. 3 Infrared Spectra of OHC-Water System in the NH Stretching Region at Various Temperatures.

Fig. 4 Infrared Spectra of OHC-Water System in the OH Stretching Region at Various Temperatures.

3・2 DOHC-水系の相転移挙動

Fig. 5 には, DOHC-水系の $\nu(\text{CH}_2)$ と $\delta(\text{CH}_2)$ バンドの波数変化を示した。また, Figs. 6, 7 には, 各温度における NH 伸縮振動領域と OH 伸縮振動領域のスペクトルを示した。Fig. 5 からわかるように, 相転移

Fig. 5 Temperature Dependence of the Wavenumber of the Antisymmetric CH_2 Stretching Band $\nu(\text{CH}_2)$ (○) and CH_2 Scissoring Band $\delta(\text{CH}_2)$ (●) of DOHC-Water System.

Fig. 6 Infrared Spectra of DOHC-Water System in the NH Stretching Region at Several Temperatures.

にとまなう $\nu(\text{CH}_2)$ と $\delta(\text{CH}_2)$ バンドの波数変化は, 42°C ではわずかであったが, 63°C 付近では顕著であった。これに対して, NH 伸縮振動領域のスペクトルは, 57.7°C から顕著に変化した。一方, 水の OH 伸縮振動領域のスペクトルは, 温度に依存せずほぼ一定であった。そこで, 63°C 以下の領域を I 相, それ以上を II 相とした。

$\nu(\text{CH}_2)$ と $\delta(\text{CH}_2)$ の波数から, I 相ではアルキル鎖のサブセルパッキングは三斜晶系でトランスジグザグ構造を保持しているが, II 相ではゴシュエ構造を含む融解状態にあることがわかる^{10),11)}。一方, NH 伸縮振動バンドは, I 相では 2610 cm^{-1} に, II 相では 2670 cm^{-1} に現れているが, Fig. 3 のスペクトルと比較すると, 前者の波数はコアゲル相に, 後者はゲルあるいは液晶相に対応すると考えられる。したがって, 親水基部分は I 相では固体状態, II 相では融解状態にあると考えられる。

以上の結果から, I 相はコアゲル相, II 相は液晶相とした。しかし, Fig. 5 から明らかなように, 42°C 付近でわずかな波数変化が観測されたことから, アルキル鎖の状態あるいはそのマイクロ環境は 42°C 前後でわずかに異なると考えられる。

一方, Fig. 7 の OH 伸縮振動バンドはいずれもバルク水のそれと一致し, コアゲル相のスペクトルには束縛水に相当する吸収が観測されなかった。この理由は明らかではないが, OHC 分子と比較して DOHC 分子の親

Fig. 7 Infrared Spectra of DOHC-Water System in the OH Stretching Region at Several Temperatures.

Table 1 Structural Features of the OHC and DOHC-Water Systems in Various Phases.

	Coagel phase	Gel phase	Liquid crystalline phase
OHC	1. Methylene chains in orthorhombic packing	1. Methylene chains in rotor phase	1. Methylene chains in disordered state
	2. Hydrophilic part in fixed state	2. Hydrophilic part in fused state	2. Hydrophilic part in fused state
	3. Bound water	3. Only bulk-like water	3. Only bulk-like water
DOHC	1. Methylene chains in parallel packing	—	1. Methylene chains in disordered state
	2. Hydrophilic part in fixed state	—	2. Hydrophilic part in fused state
	3. Bound water	—	3. Only bulk-like water

水基部の断面積が小さいために、水分子が親水基間に容易に貫入し、NH 基を介した水分子の水素結合ネットワークが形成されることに関係していると推定される。すなわち、親水基を取り囲む水分子は他の水分子や NH 基と水素結合するために、水分子や NH 基間でプロトン交換が迅速に起こる。その結果、バルク水と同じ赤外スペクトルが観測されたと推定される。したがって、コアゲル相では束縛水は存在しているが、その吸収はバルクのそれと区別できないと考えられる。

4 ま と め

FT-IR スペクトルの温度変化から、OHC および DOHC-水系の相転移を明らかにした。得られた結果を Table 1 にまとめた。OHC 系では、コアゲル-ゲルおよびゲル-液晶相間の相転移がそれぞれ 22℃ と 50℃ に現れた。コアゲル相ではアルキル鎖と親水基部は固体状態であったが、ゲル相では親水基部は融解した。一方、DOHC 系ではコアゲルおよび液晶相は存在するが、ゲル相は存在しないことが明らかとなった。

(受付：1996 年 2 月 26 日，受理：1996 年 4 月 26 日)

文 献

- 1) D.G. Cameron, H.L. Casal, H.H. Mantsch, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **1**, 21 (1979).
- 2) H.H. Mantsch, D.G. Cameron, J. Umemura, H.L. Casal, *J. Mol. Struct.*, **60**, 262 (1980).
- 3) J. Umemura, D.G. Cameron, H.H. Mantsch, *Biochim. Biophys. Acta*, **602**, 32 (1980).
- 4) H.L. Casal, D.G. Cameron, I.C.P. Smith, H.H. Mantsch, *Biochemistry*, **19**, 444 (1980).
- 5) M. Kodama, M. Kuwabara, S. Seki, *Thermochim. Acta*, **50**, 81 (1981).
- 6) M. Kodama, M. Kuwabara, S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **64**, 277 (1981).
- 7) J. Umemura, T. Kawai, T. Takenaka, M. Kodama, Y. Ogawa, S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **112**, 293 (1984).
- 8) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama, Y. Ogawa, S. Seki, *Langmuir*, **2**, 739 (1986).
- 9) D.G. Cameron, J. Umemura, P.T.T. Wong, H.H. Mantsch, *Colloids Surfaces*, **4**, 131 (1982).
- 10) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **61**, 314 (1981).
- 11) D.G. Cameron, H.L. Casal, E.F. Gudgin, H.H. Mantsch, *Biochim. Biophys. Acta*, **596**, 463 (1980).
- 12) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama, S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 56 (1985).

[報文] FT-IR 分光法による長鎖アルキルアミン塩酸塩-水系の相転移挙動

藤原正美^{*1}・宮下広夫^{*1}・河合武司^{*2,*3}・谷村俊之^{*2}・今野紀二郎^{*2,*3}

^{*1} ライオン(株)界面科学センター (〒132 江戸川区平井 7-13-12)

^{*2} 東京理科大学工学部 (〒162 新宿区神楽坂 1-3)

^{*3} 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 新宿区神楽坂 1-3)

オクタデシルジメチルアミン塩酸塩 (OHC) およびジオクタデシルメチルアミン塩酸塩 (DOHC)-水系の相転移挙動をフーリエ変換赤外分光法を用いて調べた。OHC 系では、コアゲル-ゲルとゲル-液晶間の相転移が 22℃と 50℃ で起きた。これに対して、DOHC 系ではコアゲルと液晶相は存在したが、ゲル相は存在しないことがわかった。コアゲル相では、メチレン鎖のコンフォーメーションはトランスジグザク構造で、親水基は固体状態である。ゲル相では、メチレン鎖は六方晶系でアルキル鎖軸を中心に回転運動しているが、親水基は融解状態である。液晶相では、疎水部と親水基はともに融解していることが明かとなった。

(連絡者：河合武司) Vol. 45, No. 8, 755 (1996).

[報文] 有機溶媒中におけるトリブチルグリセリンと 2-アルカノールとの リパーゼを用いたエステル交換による動力学的分割

平田博文^{*1}・間山素美^{*1}・笠原亜弓^{*1}・柳下 宏^{*2}・杉浦正昭^{*2}

^{*1} 北海道東海大学工学部生物工学科 (〒005 札幌市南区南沢 5-1)

^{*2} 物質工学工業技術研究所 (〒305 茨城県つくば市東 1-1)

リパーゼによるトリブチルグリセリン (1) と 2-アルカノール (2) とのエステル交換を *Pseudomonas cepacia* およびブタ膵臓由来のリパーゼ (PCL および PPL), 6 種のアルコール, 5 種の有機溶媒を用い, 30℃ で研究し, 分割データの定量的解析を行った。エナンチオマーの速度比 (E 値) は PPL 触媒の方が PCL よりも全ての場合において大きかった。E 値は (2) の構造および溶媒によって変化した。エステル交換の可逆性について検討した：平衡定数 K は 0.015~0.038 であり, 溶媒の疎水性が高いほど小さい値であった。上記の事実を基に, (RS)-(2) からの (R)-(2) (ee ≥ 0.95) の分割を試みた結果, 分割したアルコールの光学純度の実測値は得られた E, K 値から計算した予測値と良好な一致を示した。(RS)-(2) からの (S)-(2) (ee ≥ 0.95) の分割についても検討した。

(連絡者：平田博文) Vol. 45, No. 8, 761 (1996).

[ノート] 二本のフェロセニルアルキル鎖を有する陽イオン界面活性剤の合成

好野則夫^{*1}・庄司秀樹^{*2}・近藤行成^{*1}

柿澤恭史^{*2}・酒井秀樹^{*2}・阿部正彦^{*2,*3}

^{*1} 東京理科大学工学部工業化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

^{*2} 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒287 千葉県野田市山崎 1641)

^{*3} 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)