Gemini Surfactant : その化学構造と界面物性

Gemini Surfactant: Chemical Structure and Its Surface or Interfacial Properties

老田 達生

京都工芸繊維大学 大学院
工芸科学研究科 物質工学専攻
〒608-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1

Tatsuo OIDA
Kyoto Institute of Technology, Graduate School of Science and Technology, Chemistry and Materials Technology
Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 608-8585, JAPAN

フイン ゴック チャウ

京都工芸繊維大学 大学院
工芸科学研究科 物質工学専攻
〒608-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1

Huynh Ngoc CHAU
Kyoto Institute of Technology, Graduate School of Science and Technology, Chemistry and Materials Technology
Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 608-8585, JAPAN

論文要旨: Gemini 界面活性剤は、一般的な界面活性剤の 1+1 type の二分子を連結した二量体構造を有している。それゆえ、一般的な界面活性剤に比べて、界面物性に影響を及ぼすと考えられる「化学構造上の要因」が多くなる。たとえば、分子の対称性や、連結基の種類&長さ、連結点での立体化学などである。Gemini の応用開発を促進するにも、これらの化学構造の要因が界面物性にどのように影響するか、すなわち「化学構造-界面物性 相関」を少しは明らかにする必要がある。しかし、これらの相関を議論するために必要な「系統的な合成法」はまだまだ不十分である。また当初の予測とは違う結果を得るなど、これら「化学構造-界面物性 相関」はまだ緒に就いたばかりと言える。本著では、Gemini の化学構造上の要因を列挙し、一部ではあるが、その要因を議論するための合成法と、その要因が界面物性に与える影響を議論する。

Abstract: Gemini surfactants have a dimeric structure of a conventional surfactant (1+1 type), so they have so many structural factors affecting to their surface properties, such as symmetry, spacer, diastereo-isomerism. The discussions of the influence of this factors on their surface properties, that is "molecular structure-surface properties relationship", are significant for the developments of that applications, but it is very difficult, because the systematic preparation methods for Gemini are developed insufficiently. In this paper, the factors were picked up and "molecular structure-surface properties relationship" was discussed in partially with the preparation of Gemini for discussion.

Key words: gemini surfactant, systematic preparation of gemini, molecular structure-surface properties relationship, symmetry, spacer, diastereo-isomerism

1 はじめに

Gemini Surfactant は、直訳すると双子型界面活性剤であり、一般的な界面活性剤が一つの親水基と一本の疎水鎖を持つ（一鎖1親水基型、1+1 type）であるのに対し、その 1+1 type の二分子を親水基付近で、連結基（spacer）により連結した二量体構造を持っている。この構造の界面活性剤は、古くは 1960 年代に特許に登場し、その後、Bunton¹⁾、Zana²⁾、Menger³⁾、益山⁴⁾ らがその先駆けとなる研究を多く報告している。その後も多

くの研究者を引き付け、すでに Marcel Dekker の Surfactant science series で「GEMINI SURFACTANT」が発行されているので、研究の詳細についてはそれを参照していただきたい。Gemini の名前に関しては当初若干の論争があったが、1993 年に CHEMTECH⁵⁾ に「Gemini Surfactant」として紹介し、「A New Generation of Surfactant」としたことから、Gemini と呼ぶのが一般的になった。しかし、「New Generation」と呼ばれてから、すでに 20 年近く経ているにも関わらず、まだ実用化された例をほとんど見ない。今となってはいささか「New」と呼ぶには少々違和感がある。まだ実用化されていないその理由は、二量体構造ゆえに合成経路

連絡者：老田 達生
E-mail : oida@chem.kit.ac.jp

が複雑になり、i. 安全性を含めた合成コストが高くなるとともに、応用開発のために提供できるスケールでの合成が少ない、ii. 用途開発のための試行錯誤に十分なバリエーションの Gemini がまだまだ開発されていない、等の問題があるためと考えている。しかし、Gemini でなければならない用途が開発されれば、それがブレークスルーとなって、次々と世に出ていくと期待している。その為には、その試行錯誤に必要な量とバリエーションが提供でき、かつ安全性を担保した Gemini が必要と考え、その合成法の開発に日々努力しているつもりである。

2 界面活性剤の化学構造と界面物性の相関

一般の界面活性剤である 1+1 type では、その親水性と疎水性のバランスである HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) が、種々の界面物性の良き指標となることは知られている。界面活性剤の基本的な界面物性の値として・臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration, cmc), $\cdot$ cmc での表面張力 (γ_{cmc}), $\cdot$ Krafft 点 (Kp), などがあるが、ほぼ同じ HLB 値を持つ界面活性剤は、これらの cmc, γ_{cmc} , Kp の値がほぼ同じとされている。Gemini は二量体の化学構造を持つゆえ、対応する 1+1 type とほぼ同等の HLB 値を持ち、このことから Gemini と 1+1 type の cmc 等はほぼ同じになると推測される。しかし実際には、1+1 type と比べて $\cdot$ cmc が特異的に小さい、 γ_{cmc} が小さい、 $\cdot$ Kp が低い、というような界面活性剤として優れた特徴を有する。このことが、前述したが Gemini を New Generation とした主な理由である。しかし、なぜこのような特徴を有するのかの理由については、まだ解明されたわけではない。

1+1 type において、HLB 値がその界面物性の良き指標になることは容易に理解できる。界面において、水に親和性を持つ親水基と空気もしくは油に親和性を持つ疎水基の「綱引き」により、界面に吸着し、その結果界面活性を示すと解釈できるからである。言い換えれば、HLB 値は親水基と疎水基という界面活性剤の化学構造を指標化した「化学構造－界面物性 相関」を示す数値であり、また一般的な界面活性剤である 1+1 type では、その界面物性に影響を強く与える化学構造の要因はほぼ HLB のみであると言える。このことは、一つの親水基について、その cmc の対数 (Log cmc) と疎水鎖の炭素数 (Cn) との間に直線性を示すことからとも言える。また、表面張力－濃度曲線において、1+1 type の場合は、炭素数が大きくなるにつれ、その曲線が左下の方向に平行移動すると共に、cmc までの曲線の接線の傾きは少しずつ急になる。このことは、Gibbs の吸着等温式から算出される「表面過剰量」が炭素数の増大に伴い、徐々

に表面過剰量が多くなることを意味する。このことも HLB から容易に解釈できる。

3 Gemini の「化学構造上の要因」

Gemini は、1+1 type のプレミセルと同等の二量体構造を持っているので、1+1 type の界面活性剤がプレミセルを形成する際のエントロピー項の負荷の軽減が、Gemini の界面物性の特徴に大きく影響しているはずであるが、その詳細は議論されていない。一方、Gemini に対する「化学構造－界面物性 相関」については、それが Spacer で連結した二量体構造を有するので、「界面物性に影響を与える化学構造上の要因」は大変多くなり、Gemini の界面物性についての特徴を、その化学構造から単純には説明できない。まずは、Gemini の化学構造上の特徴を洗い出すことにした。1+1 type に対する要因を含めると、以下ようになる。

1+1 type を含めた要因

- ・親水基の親水性；Hydrophilicity
- ・疎水基の疎水性；Lipophilicity

Gemini についての要因

- ・二本の疎水鎖：
 - i. 対称性 (左右の疎水鎖の長さが違う場合の影響)
 - ii. 分子内疎水性相互作用
- ・二つの親水基：
 - i. イオン性基の場合の分子内静電反発
 - ii. 界面への吸着等に対する「キレート効果」
- ・連結基；
 - i. 連結基の種類 (Hydrophile or Lipophile)
 - ii. 連結基の長さ
- ・連結点；
 - i. 連結点での立体化学 (*syn/anti*, Enantiomer)
 - ii. 連結のための反応の足場となる官能基の有無 & その親水性等
 - iii. 連結位置から親水基までの長さ (連結位置)

このように、Gemini の「化学構造－界面物性の相関」を検討するための構造上の要因はたいへん多くなる。それゆえ、HLB のみで界面物性を議論することはできない。そのことを端的に示すこととして、前述した 1+1 type で見られた「Log cmc vs. Cn」直線性が Gemini の場合には見られないことがあげられる。多くの場合、Log cmc vs. Cn は緩やかな凹型の曲線になり、炭素数 C=12 付近の時に cmc が極小値を示すことがある (Fig. 1)。また、「疎水鎖長の異なる 2 つの Gemini の表面張

Fig. 1 Log (cmc) vs. Carbon number

力-濃度曲線がクロスする」, 「曲線の傾きが, 疎水鎖長の増加に伴い, 一樣にかつ徐々に曲線の傾きがきつくなるのではなく, ある炭素数で急に傾きがきつくなる」ことが見られる。いずれも, 上述した Gemini の「化学構造上の要因」が複雑に関与していると解釈できるが, その詳細は解明されていないに等しい。その「化学構造-界面物性の相関」の解明が Gemini の応用開発の一助となると思い, 筆者は今までに色々この解明に取り組んできたが, 当初の想定とは全く異なる結果を得る, あるいは合理的な説明ができない結果も多く, 苦戦を強いられている。この相関についての検討には, Gemini の系統的な合成法が必須であるが, これについてもまだまだ十分とは言えない。

4 Gemini の合成戦略

Gemini の合成法には大別して 2 つの経路に分類することができる (Fig. 2)。

- i. 1+1 type の構造を持つ化合物を連結基を用いて連結する。そのためには連結する化学反応のための官能基を持つ 1+1 type もしくはそれに相当する原料が必要となる (Route A)。Bunton ら¹⁾ のビスアンモニウム塩型 (Scheme 1), Menger ら³⁾

Fig. 2 Synthetic strategy for Gemini

のリン酸ジエステル塩型 (Scheme 2), マロン酸ジエステルを原料とするマロン酸 Gemini (Scheme 3)⁷⁾ 等がそれに当たる。

- ii. 連結基付近の構造を持つ出発原料に 2 本の疎水基を導入し, さらに官能基変換して 2 個の親水基とする。そのためには疎水基を導入するための官能基を 2 個, 親水基に変換するための官能基を 2 個持つ出発原料が必要となる Fig. 2, (Route B)。その出発原料に酒石酸 (Tartaric Gemini, Scheme 4)⁸⁾, ジグリシジルエーテル類⁴⁾, テトラヒドロフタル酸 (GemsurTM, Scheme 5)⁹⁾ を用いた例などが報告されている。

すでに多くの研究者により, 種々の Gemini が開発されているので, 上記の分類に当てはまらない合成法もあると思う。しかし, 「化学構造-界面物性の相関」の解明に必要な系統的な Gemini の合成, すなわち, 疎水鎖や spacer の鎖長をいろいろと選択できる合成法である

Scheme 1

Scheme 2

Scheme 3

Scheme 4

こと、さらには、連結するための反応に必要な官能基が Gemini の構造に残り、これが界面物性に大きな影響を与えると推測されることが無いことが望まれる。

5 二本の疎水鎖；その対称性と分子内疎水性相互作用

当初、Gemini は二量体構造を持っているので、左右対称性は重要と考えていた。しかし、この推測に反し、その二本の疎水鎖となるアルキル鎖の炭素数の合計が同

Scheme 5

じであれば、ほぼ同じ界面物性を示すことが明らかになっている。たとえば左右のアルキル鎖の炭素数が対称の $C_{12}+C_{12}$ でも、非対称の $C_{10}+C_{14}$ や C_8+C_{16} でも、炭素数の合計が同じであれば、ほぼ同じ界面物性を示す。Candau ら¹⁰⁾ がビスアンモニウム塩型 Gemini が形成する分子集合体の形状より、またわれわれも同じビスアンモニウム塩型 Gemini と GemsurfTM の濃度-表面張力曲線より、上記のことを見出している。しかし当然限界があるわけで、そのアルキル鎖長の違いが炭素数でおよそ3倍も違うと、クラフト点が高くなるなど、Gemini の特徴が失われる。

上記のことだけを考えると、疎水性相互作用が Gemini の界面物性に与える影響は小さいように見える。しかし、「疎水鎖長の異なる Gemini の表面張力-濃度曲線がクロスする」、「Log cmc vs. Cn の直線性の喪失」等は、分子内疎水性相互作用が重要であることを示している。

6 二個の親水基；その静電反発とキレート効果

Gemini の親水基は二個あるが、ひとまとめで水和しているため、二個分の親水性が無く、その分 HLB が小さくなって、cmc も小さくなるとの考えがある。しかし単純に親水性が小さくなれば、クラフト点が高くなると推察されるので、Gemini の特徴を説明できない。

Gemini の多くはイオン性の親水基を有しており、一分子の比較的近いところに位置していることから、親水基同士の静電反発は大きい。それゆえ、親水基同士が最も離れたコンフォメーション (A) を取ると推測されるが、そのようなコンフォメーションではミセルや単分子膜を形成し難い。一方、二本の疎水基の分子内疎水性相互作用が大きくなると、二個の親水基の静電反発に打ち勝ち、二本の疎水鎖が集まったコンフォメーションが有利になる。このコンフォメーションはミセル等の会合体を形成するのに有利になり、cmc が小さくなると説明

Fig. 3 Conformation of Gemini

できる (Fig. 3)。この静電反発と分子内疎水性相互作用のバランスが Gemini の特徴の一つである「疎水鎖長の異なる Gemini の表面張力-濃度曲線がクロスする」「Log cmc vs. Cn の直線性の喪失」ことを、合理的に説明する。このことは、静電反発が大変小さいとされるノニオン性 Gemini を系統的に合成し、その化学構造の cmc 等の界面物性への影響を検討することで解決すると思う。すでにノニオン性 Gemini は開発されているが、疎水鎖長の界面物性への影響を十分には議論はされていない。またそれに適したノニオン性 Gemini の開発も必要であろう。

7 連結基；その種類と連結鎖長

連結基のほとんどは、メチレン鎖、炭素-炭素単結合であり、疎水性に分類できる。これまた予測に反し、連結鎖がメチレン鎖の場合、その鎖長の cmc や表面過剰量などの界面物性に対する影響が小さいことを見出している。これは、連結鎖が直線状に伸びているのではなく、尺取り虫のように界面から浮いたようになっており、連結鎖長の影響が小さくなっているのではないかと推測される。むしろ連結鎖長が長くなりすぎると、それが疎水鎖として挙動し、界面物性に影響を与えるようになる。筆者はそのボーダーラインを連結基のメチレン鎖数がおおよそ C8 と見積もっている。

また Spacer であるメチレン鎖中に炭素-炭素二重結合、もしくはベンゼン環を導入した時の、界面物性への影響も興味深い。これらの構造があることで spacer がより剛直になり、分子集合体の形成に影響すると推測される。また二重結合があることで *cis-trans* 異性体が存在することになり、その影響も興味深い。これらの影響が十分検討されたとは言えないが、マロン酸 Gemini では、推測に反し、これらの構造の cmc, π -A 曲線に対する影響は小さかった。「Gemini」という名称は Menger が提唱したが、その時は「剛直な Spacer」を持つことも名称の要件に入れていた。その後、前述のよう

にこの要件が消えたのは、「剛直な Spacer」の界面物性に対する影響が小さかったためではないか。いずれにしても、さらなる検討が必要である。

今まで述べてきた Spacer はメチレン鎖等で、疎水性に分類される。それに対し、オキシエチレン鎖を用いることで親水性にすることができる。親水性の Spacer であれば、より水表面に近いところ、もしくは水中に存在することになり、より界面物性への影響が大きくなると考えられ、興味深い、まだ十分に検討していない。

8 連結点での立体化学

連結点付近の要因について議論したい。Gemini すなわち二量体構造を合成するために必要な官能基は連結点付近に存在することになる。とくに双極子モーメントが大きく、水素結合をしやすいアミド結合を持つ Gemini は、そのアミド結合の影響を強く受けた界面物性が得られることから、大変興味深い。しかし、それらの官能基の界面物性への影響を評価することは難しく、できればそのような官能基を持たない Gemini の方が「化学構造-界面物性 相関」を議論しやすい。

最後に連結点の立体化学について検討したい。連結する都合上、連結点は三級（もしくは四級）になる。それゆえ、多くの場合その連結点是不斉中心となる。Gemini は左右対称の構造を持つので、不斉中心も二か所になり、*d*-体、*l*-体、と *meso*-体の異性体が存在する。もし不斉合成をしなければ、*dl*-体と *meso*-体になる。アンモニウム塩型酒石酸 Gemini の表面張力-濃度曲線で *d*-体と *dl*-体とで、違いが見いだせなかった。*d*-体と *l*-体の 1 分子同士で強い会合体を形成し、その会合体として挙動すると、界面物性が *d*-体と異なることが推測されるが、そのような会合体を形成しないことを示した。

しかし、*dl*-体と *meso*-体で cmc, γ_{cmc} , Gibbs 吸着等温式から求めた分子占有面積に大きな違いを認めた¹¹⁾。これについてはまだまだ多くの検証を必要とする。得られてデータだけで考察すると、「Gemini が界面に吸着さ

Fig. 4 Conformation of Gemini

れたとき、連結基付近はちょうど界面付近に位置する。その時に二本の疎水鎖を空気層（もしくは油層）側に緩やかに固定したコンフォメーションは、親水基の位置を大きく変える。その為、界面物性に大きな影響を与えた。」(Fig. 4)と説明できる。いずれにしても、親水性や疎水性では評価できない立体化学的に相違が界面物性に大きな影響を与えることは、大変興味深い。

9 おわりに

今回 Gemini について書かせていただく機会を与えていただき、「Gemini の化学構造と界面物性の相関」と大胆なる題を掲げさせていただいたにも関わらず、かなり中途半端な内容になり、申し訳なく思っています。

しかし、Gemini についての研究を始めて、かなりの時間を費やしていますが、予測とまるで反対の結果が得られることも多く、説明できないことだらけである。ある仮説を立て、それを証明するための Gemini を大変苦勞して合成し、いざ界面物性の測定をすると、裏切られることが多い。しかし、これが面白くて、毎日わくわくしながら研究をさせていただいている。また、Gemini がとても可愛いので、何とか世に役に立つようにしたいという気持ちも強い。これからもこの Gemini の研究に

携わっていく所存です。

文 献

- 1) C. A. Bunton, L. Robinson, J. Schaak & M. F. Stam, *J. Org. Chem.*, **36**, 2346 (1971).
- 2) R. Zana, M. Benrraou & R. Rueff, *Langmuir*, **7**, 1072 (1991).
- 3) F. M. Menger & C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1451 (1991). F. M. Menger & C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10083 (1993).
- 4) 益山新樹, 日本油化学会誌, **44**, 543 (1995).
- 5) R. Zana & J. Xia ed., "GEMINI SURFACTANT" (Surfactant science series, Vol.117) Marcel Dekker, New York (2004).
- 6) M. J. Rosen, *CHEMTECH*, **23**, 30 (1993).
- 7) 明渡雄亮, 老田達生, 川瀬徳三, 第45回日本油化学会年会 要旨集, p.123, 講演番号 1C-09 (2006).
- 8) K. Aratani, T. Oida & Y. Hayashi, *J. Com. Esp. Deterg.*, **28**, 45 (1998).
- 9) 中京油脂株式会社, 日本特許公開広報, 12219654 (2000).
- 10) R. Oda, I. Huc, J.-C. Homo, B. Heinrich, M. Schmutz & S. J. Candau, *Langmuir*, **15**, 2384 (1999). R. Oda, I. Huc & S. J. Candau, *Chem. Commun.*, 2105 (1997).
- 11) T. Aisaka, T. Oida & T. Kawase, *J. Oleo Sci.*, **56**, 633 (2007).