J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
報 文
29(2) 106 - 112 (1995)

N-ドデシル-N, N-ジアルカノールアミンより誘導された
両性界面活性剤の界面活性とタンパク質変性

木村雄二, 富原賢一, 中村好伸
東邦化学工業株式会社 東京研究所†

Surface Activities and Protein Denaturing Potency of the Amphoteric
Surfactants Derived from N-dodecyl-N, N-dialkanol amine

Yuji Kimura, Ken-ichi Tomihara and Yoshinobu Nakamura
Tokyo Laboratory, Toho Chemical Industry Co., LTD.†

We synthesized 6 amphoteric surfactants of 2 families derived from N-dodecyl-N, N-dimethyl amine, N-dodecyl-N, N-diethanol amine and N-dodecyl-N, N-dipropanol amine, so called [F-1] N-dodecyl-N, N-dimethyl betain (abrv. C12B), N-dodecyl-N, N-diethanol betain (C12-DEB) and N-dodecyl-N, N-dipropanol betain (C12-DPB), and [F-2] N-dodecyl-N, N-dimethyl amine oxide (C12AO), N-dodecyl-N, N-diethanol amine oxide (C12-DEAO) and N-dodecyl-N, N-dipropanol amine oxide (C12-DPAO).

The surface activities and protein denaturing potency of C12-DEB, C12-DPB, C12-DEAO and C12-DPAO which have not well known, were measured on various concentrations in comparison with well known amphoterics C12B and C12AO.

The surface activities of C12-DEB and C12-DEAO showed almost the same level as C12B and C12AO, while C12-DPB and C12-DPAO showed a little poor than C12B and C12AO.

As to albumin protein denaturing potencies of the surfactants, C12-DEB, C12-DPB, C12-DEAO and C12-DPAO showed very lower level than C12B and C12AO which are popular amphoterics.

Among them we conclude that C12-DEB and C12-DEAO are useful for lower irritative surfactants, which used for body shampoo and kitchen detergent.

1. 結 言

両性界面活性剤は界面活性に優れ、また安全性が高く生分解性も良好であるので、最近シャンプー、ボディソープ等に多く使用されるようになってきており、その汎用性が著しく広がってきている。

先に著者らは典型的な両性界面活性剤である

† 〒121 葛飾区東四ツ木2-21-13; 2-21-13, Higashi-yotsugi, Katsushika-ku, 121 Tokyo

N-ドデシルベタイン、N-テトラデシタルベタイン及びN-ドデシル-N, N-ジメチルアミンオキシドに対し、これらの構造にオキシエチレン基を導入したN-ドデシル=ポリ(2および4)オキシエチレン=ベタイン、N-テトラデシル=ポリ(2及び4)オキシエチレン=ベタイン、N-ドデシルポリ(2及び4)オキシエチレン-N, N-ジメチルアミンオキシドなどがタンパク質変性の作用を著しく低減していること、及び同等の優れた界面活性を有していることを報告した¹⁾。

今回我々は従来殆ど知られていなかった、N-ドデシルアミンにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドをそれぞれ2モル付加した三級アミン、N-ドデシル-N,N-ジエタノールアミン及びN-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミンより誘導されたベタイン及びアミノオキシド系の両性界面活性剤と、既知の両性界面活性剤、N-ドデシルベタイン及びN-ドデシル-N,N-ジメチルアミノオキシドとを合成し、オキシアルキレン基の導入による界面活性及びタンパク質変性への影響について検討を行なったのでこれらの結果について報告する。

2. 研究の方法

2.1 界面活性剤の合成

2.1.1 中間体N-ドデシル-N,N-ジエタノールアミンの合成

ラウリルアミン（純度98%）1モルに対してエチレンオキシド2.1モルをオートクレーブ中で無触媒で反応させ、次ぎに過剰のエチレンオキシドを溜去し、淡黄色液状、アミン価205.1のN-ドデシル-N,N-ジエタノールアミン(C-12DEと略す)を得た。

2.1.2 中間体N-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミンの合成

ラウリルアミン（純度98%）1モルに対してプロピレンオキシド2.1モルをオートクレーブ中で無触媒により反応させ、次ぎに過剰のプロピレンオキシドを溜去し、淡黄色液状、アミン価185.3のN-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミン(C-12-DPと略す)を得た。

2.1.3 N-ドデシルベタインの合成

ラウリルジメチルアミン1モルに対してモノクロル酢酸ナトリウム1.05モル、水酸化ナトリウム0.15モルを反応させ、固形分約30%のN-ドデシルベタイン(C12Bと略す)を得た。これらは脱水し、アセトンで再結晶し、後記のテストに供した。

2.1.4 N-ドデシル-N,N-ジエタノールベタインの合成

C12-DE 1モルに対してモノクロル酢酸メチル

1モルを反応させ、次いで水酸化ナトリウムで加水分解して、固形分30%のN-ドデシル-N,N-ジエタノールベタイン(C12-DEBと略す)を得た。次ぎにこれを脱水してエタノールで再結晶させ白色結晶物を得て、後記のテストに供した。

2.1.5 N-ドデシル-N,N-ジプロパノールベタインの合成

C12-DP 1モルに対してモノプロ酢酸メチル

1モルを反応させ、次いで水酸化ナトリウムで加水分解して、固形分30%のN-ドデシル-N,N-ジプロパノールベタイン(C12-DPBと略す)を得た。これを脱イオン水で希釈してから石油エーテル抽出で未反応アミンを除去した後、脱水してからエタノールに溶解させて無機塩をろ別した。更にこのエタノール溶液をカラムクロマトグラフィー(Merk社製 Kieselgel 60)で精製した後、溶媒エタノールを溜去してほぼ無色のガラス状固形物を得て、後記のテストに供した。

上記2.1.3~2.1.5の合成物の構造については、Fig.-1合成界面活性剤(I)の構造と略称参照。

Fig.-1に示した界面活性剤の分析値をTable-1に示す。

2.1.6 N-ドデシル-N,N-ジメチルアミノオキシド、N-ドデシル-N,N-ジエタノールアミノオキシド、N-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミノオキシドの合成

ラウリルジメチルアミン、C12-DE、C12-DPそれぞれ1モルに対してエチレンジアミン四酢酸塩300ppmを加え30%過酸化水素水1.05モルを反応させた後、過剰の過酸化水素を水酸化ナトリウムを加えて分解し次ぎに塩酸で中和し固形分30%のN-ドデシル-N,N-ジメチルアミノオキシド(C12AOと略す)、N-ドデシル-N,N-ジエタノールアミノオキシド(C12-DEAOと略す)、N-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミノオキシド(C12-DPAOと略す)を得た。これらを脱水し、アセトンで再結晶し、後記のテストに供した。

上記2.1.6の合成物の構造については、Fig.-2合成界面活性剤(II)の構造と略称参照。

Fig.-2に示した界面活性剤の分析値をTable-2に示す。

Table-1 Analytical data of the surfactants [Fig.-1]

	C12B	C12-DEB	C12-DPB
Appearance (25°C)	White crystal	White crystal	glass
pH (1%)	6.4	6.0	6.8
N%[(): theoretical value]	5.07(5.10)	4.26(4.18)	3.60(3.86)
mp (°C)	153.0~157.0	126.1~126.7	—

Fig.-1 合成界面活性剤 (I) の構造と略称

(以上の内, C12-DEB については合成物の界面活性の報告がある²⁾)

Fig.-2 合成界面活性剤 (II) の構造と略称

Table-2 Analytical data of the surfactants [Fig.-2]

	C12AO	C12-DEAO	C12-DPAO
Appearance (25°C)	White crystal	White crystal	White crystal
pH (1%)	7.5	7.0	7.6
N%[(): theoretical value]	6.08(6.02)	4.71(4.78)	4.28(4.36)
mp (°C)	124.0~124.8	62.0~63.5	101.6~102.5

2.2 界面活性

表面張力は協和科学製, 協和 CBVP 式表面張力計を用いて測定し, 浸透力は JIS L-1096 羊毛フェルト沈降法で行なった。起泡力はロスマイルス法にて測定した。

2.3 タンパク質変性テスト

宮沢らの報告³⁾の方法に従い, 試料は昭和化学

製卵白アルブミンを使用し, 高速液体クロマトグラフィーは日本ミリポア製 Waters Model 730 Data Module, Model 510 ポンプと(株)相馬光学製波長可変紫外分光検出器 S-310A Model-II を用い, 検出波長はタンパク質のペプチド結合にもとづく 220nm とした。カラムは旭化成工業(株)製水溶媒系 GPC カラム (GS710M+GS-) を

用い、溶離液は 0.15M の硫酸ナトリウムを含む 0.05Mリン酸ナトリウム緩衝液 (pH=7.0) を用い、アルブミンを0.025%含む緩衝液 9ml と所定の濃度の界面活性剤蒸留水希釈液 1ml (標準は蒸留水 1ml) の混合液 25 μ l を注入し、直後及び24 時間後測定した。

3. 研究の結果と考察

3.1 界面活性

各濃度における表面張力曲線を **Fig.-3** 及び **Fig.-4** に示す。また、これらから得られた各合成界面活性剤の cmc の値を **Table-3** に示す。

C12-DEB 及び C12-DEAO は、C12B 及び

Fig.-3 Relationship between surface tension and log concentration of the surfactants (Fig.-1) (C12-B, C12-DEB and C12-DPB)

Fig.-4 Relationship between surface tension and log concentration of the surfactants (Fig.-2) (C12AO, C12-DEAO and C12-DPAO)

Table-3 Critical micelle concentration (cmc) of the synthesized surfactants (wt/vol%)

	cmc
C12B	0.04
C12-DEB	0.03
C12-DPB	0.02
C12AO	0.03
C12-DEAO	0.02
C12-DPAO	0.01

Table-5 Ross Miles Foam heights of the synthesized surfactants in distilled water and 20° DH hard water () (mm, 0.25%, 40°C)

Time	Initial	1min.	3min.	5min.
C12B	200(200)	189(188)	180(186)	128(106)
C12-DEB	235(207)	220(188)	217(28)	216(17)
C12-DPB	170(158)	165(138)	165(137)	145(86)
C12AO	218(215)	207(204)	205(203)	205(202)
C12-DEAO	228(226)	213(209)	212(206)	211(206)
C12-DPAO	204(205)	191(188)	57(157)	27(55)

C12AO とほぼ同程度の表面張力低力能を示した。

先に報告¹⁾の疎水基とベタイン基、またはアミノオキシド基の間にオキシエチレン基が導入された場合は、cmc が一桁低下したが、今回の場合はあまり低下が見られなかった。

これは C12-DEB 及び C12-DEAO は、親水基のN原子にヒドロキシエチル基が二鎖型に結合した構造であり、疎水基とベタイン基、またはアミノオキシド基の間にオキシエチレン基が導入された構造より親水性が強くなっている と 見 ら れ

Table-4 Wetting powers of the synthesized surfactants in distilled water (sec., Wool felt, 20°C)

Conc.	1 %	0.1%
C12B	2.9	5.0
C12-DEB	0.8	4.2
C12-DPB	1.7	3.1
C12AO	1.3	1.8
C12-DEAO	1.4	2.0
C12-DPAO	0.1	0.7

cmc の低下はあまり認められなかったと考えられる。

浸透力の結果を **Table-4** に示す。

C12-DEB 及び C12-DEAO はそれぞれ C12-B 及び C12AO と同水準であった。C12-DPB の浸透力はやや優れていた。

起泡力の結果を **Table-5** 示す。

特に C12-DEB 及び C12-DEAO が優れている。C12B の場合 5min. の安定性に問題があるが、C12-DEB の場合蒸留水では解消している。しかし耐硬水性では劣っている。

非イオン界面活性剤の場合でも、プロピレンオキシド付加物はエチレンオキシド付加物より低起泡性であるが、この場合も同様な傾向を示している。

C12-DPB, C12-DPAO では特にこの傾向が強かった。

3.2 N-ドデシルベタイン、N-ドデシル-N,N-ジエタノールベタイン及び N-ドデシル-N,N-ジプロパノールベタインのタンパク質変性率

Table-6 Denaturation degree (%) of protein by C12-B, C12-DEB and C12-DPB

Conc. (%)	0.01		0.05		0.1		0.5		1.0	
Time	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs
C12B	0	0	7	20	16	42	20	59	21	67
C12-DEB	0	0	4	12	5	16	9	21	10	33
C12-DPB	0	0	2	8	3	20	7	23	11	30

Table-7 Denaturation degree (%) of protein by C12AO, C12-DEAO and C12-DPAO

Conc.(%)	0.01		0.05		0.1		0.5		0.1	
Time	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs	0hr	24hrs
C12AO	0	0	4	16	6	16	11	26	12	26
C12-DEAO	—	—	0	0	0	0	0	6	0	6
C12-DPAO	—	—	—	—	0	0	0	0	6	9

得られた結果を **Table-6** に示す。

N-ドデシルベタインはタンパク質変性率が低いことは知られているが、C12-DEB 及び C12-DPB は更に変性率を低減している。

しかしながら、先に報告した N-ドデシル=ポリオキシエチレン=ベタインよりは劣っている。

オキシアルキレン基の導入により非イオン性が増しタンパク質変性率は低下したが、概してN原子に直接二鎖型にオキシアルキレン基を導入するよりも疎水基と親水基の中間にオキシアルキレン基を導入した方がタンパク質変性率の低減には効果的である。

アニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸 Na 塩の場合でもポリオキシエチレン鎖の導入によりタンパク質変性率が低下することは良く知られており⁴⁾ 疎水基と親水基の間をオキシエチレン鎖で隔てられていることの方が界面活性剤とタンパク質の相互作用をより弱めるものと推測される。

3.3 N-ドデシル-N,N-ジメチルアミノオキシド, N-ドデシル-N,N-ジエタノールアミノオキシド及び N-ドデシル-N,N-ジプロパノールアミノオキシドのタンパク質変性率

得られた結果を **Table-7** に示す。

N-ドデシル-N,N-ジメチルアミノオキシドより C12-DEAO 及び C12-DPAO はいずれも更に変性率を低減しており、C12-DEB 及び C12-DPB よりも低い結果であった。

オキシアルキレン基の導入により非イオン性が増し、タンパク質変性率が低下したものと考える。先に述べたように cmc の低下は著しくな

ったが C12-DEB, C12-DPB の場合とは異なりタンパク質変性率は著しく低下した。

これは先に報告した N-ドデシル=ポリオキシエチレン=ベタインと N-ドデシルポリオキシエチレン-N,N-ジメチルアミノオキシドのタンパク質変性率を比較した場合、N-ドデシルポリオキシエチレン-N,N-ジメチルアミノオキシドの方が低く、このアミノオキシドの構造的な効果がより強く表われたものと考ええる。

4. 結 論

- (1) 今回検討した〔Fig.-1〕, 〔Fig.-2〕のグループについてオキシエチレン基を導入した三級アミンより誘導された両性界面活性剤 C12-DEB 及び C12-DEAO は、従来知られている C12B 及び C12AO と同程度の界面活性を示した。
- (2) オキシプロピレン基を導入した三級アミンより誘導された両性界面活性剤 C12-DPB 及び C12-DPAO はやや劣る界面活性を示した。
- (3) 一方、これらの新規な両性界面活性剤のタンパク質変性率は従来知られている C12B 及び C12AO より低く、より低刺激性であることを示唆された。

タンパク質変性率は〔Fig.-1〕に示したグループのベタイン型よりも〔Fig.-2〕に示したグループのアミノオキシド型の方が優れており、オキシエチレン基、オキシプロピレン基との差は認められなかった。

- (4) C12-DEB のタンパク質変性率は、先に報告したN-ドデシル=ポリ(2)オキシエチレンベタインよりも高かった(濃度1.0%以下)。
- (5) C12-DEAO のタンパク質変異性率低減効

果は先に報告したN-ドデシル=ポリ(2)オキシエチレンアミノオキシド(C12-2EAO)とほぼ同等であった(濃度1.0%以下)。

- (6) 今回の試験の結果, 特にドデシルアミンにエチレンオキシドを2モル付加して得られる三級アミンより導入された, C12-DEB及びC12-DEAO は従来製品より刺激性の少ない身体洗浄剤や台所洗浄剤の基剤として有用である。

文 献

- 1) 木村雄二, 富原賢一, 中村好伸, 第1回アジア化粧品技術者研究発表会講演要旨集, 1 (1993)
- 2) 小森三郎, 榊原清三郎, 藤原 武, 工業化学雑誌, 60, 908 (1957)
- 3) 宮沢 清, 小川正孝, 光井武夫, J. Cosmet. Chem. Japan., 18, 96 (1984)
- 4) 大部一夫, 常名伸夫, 宮島信幸, 水島直樹, 柏一郎, 油化学, 29, 866 (1980)

(1994年4月18日受理)