

連結基を持たない新規ビスアンモニウム塩型 Gemini 界面活性剤の合成と物性

京都工芸繊維大学工学部物質工学科界面材料学研究室

老田 達生、真田 祐介

The novel bis-ammonium Gemini surfactants without connecting chain which have a C_{2v} symmetry (C_2 Gemini) were prepared from malonic acid derivatives. It was found that the C_2 Gemini have superior surface activities, such as the remarkably small critical micelle concentration (cmc) and the specially low surface tension at cmc (γ_{cmc}) of C_2 Gemini, similar to that of other Geminis. Also, it was found that the intramolecular hydrophobic interaction would be very important for the excellent properties of Gemini surfactant.

1. 緒言

一般的な界面活性剤 (conventional type) は、1本の親水基と一つ疎水基を共有結合でつないだ1鎖1親水基型(1+1 type)の構造を有する。界面活性剤はその化学構造ゆえ、界面に吸着され、その界面張力を低下する。水溶性の界面活性剤については、水表面に吸着して表面張力を下げる。また水溶液中では、界面活性剤分子が会合し、種々の分子集合体を形成する。一定の濃度以上の水溶液になると、界面活性剤の水表面への吸着が飽和し、水溶液中では大きな集合体、すなわちミセルを形成するとされている (Fig. 1-1)。このミセルは内部に疎水場を有し、この疎水場に疎水性化合物を取り込むことによって可溶化などが起こる。すなわち界面活性剤の主な機能をミセルが担う。

すなわち界面活性剤は低濃度では単分子状に溶解する。また少し濃度が高くなると小さい集合体を形成するとされている。そしてある濃度 (表面吸着が飽和する濃度) で初めてミセルが形成される。その時の濃度を臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration : cmc) と呼ぶ。ミセルが界面活性剤の主な機能を担うので、このミセルが形成されていない cmc 以下の濃度で界面活性剤を使用することはほとんどない。界面活性剤は多くの商品に含まれ、日常的に我々が使用しているが、使用後回収されることなく環境に排出される。その為、環境への負荷が大きくなりがちである。昨今の環境意識の高まりから、環境負荷を小さくすることが求められており、界面活性剤の使用量をできるだけ少なくする必要がある。それゆえ、この cmc を小さくすることで、界面活性剤の使用量を少なくし、環境に対す

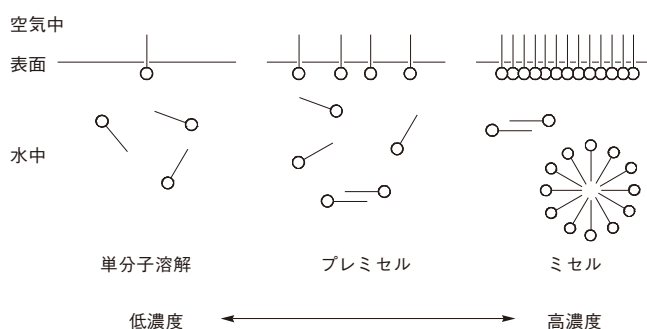


Fig. 1-1 界面活性剤の水溶液

る負荷を軽減することが出来る。そこで cmc ができるだけ小さい界面活性剤を合成することが望まれる。

水表面について見れば、界面活性剤が吸着され、活性剤濃度が高くなるに従い吸着量が増加する。それにともない表面張力も低下する。cmc で吸着量は飽和するので、表面張力 (γ) はそれ以上低下せず一定となる。この一定になった時の表面張力を γ_{cmc} と呼ぶ。この γ_{cmc} は表面張力低下能と呼ぶこともでき、小さい界面活性剤の方が優れていると言える。

界面活性剤は一般的な化合物と同じように、温度が上昇するにつれて溶解度が徐々に大きくなる。温度が上昇し、溶解度が cmc に達するとミセルを形成する。その後、ミセルに界面活性剤自身が可溶化される (自己可溶化) ため、溶解度が急激に増加する。この現象をクラフト現象といい、このときの温度をクラフト点 (Krafft point : Kp) と呼ぶ。この Kp 以下では、飽和溶解度が cmc に達していない為、界面活性剤の飽和溶液でさえミセルが形成されない。ミセルが界面活性剤の重要な機能を担うので、Kp 以下ではほとんど使用できない。それゆえ、Kp が室温以上の界面活性剤は使用温度が制限されるので、Kp は室温以下が望ましい。

以上の cmc、 γ_{cmc} 、Kp が界面活性剤の基本物性と言え、その cmc、 γ_{cmc} は小さいほど良く、Kp は低いほど良いと言える。



Synthesis and properties of the novel bis-ammonium Gemini surfactants without connecting chain.

Tatsuo Oida

Department of Chemistry and Material Technology, Kyoto Institute of Technology

界面活性剤の化学構造がこれらの物性に対する影響を示す指標の1つとしてHLB (Hydrophile Lipophile Balance) があり、これは親水性と疎水性のバランスを数値化したものである。HLBが大きいということは親水性が大きいということを示し、cmc、 γ_{cmc} は大きく、Kp は低くなる。逆にHLBが小さいということは疎水性が大きいということを示し、cmc、 γ_{cmc} が小さく、Kpが高くなる。長鎖アルキル基を短くする、もしくは親水基の親水性を大きくなどしてHLBを大きくすると、Kpは低くなるが、cmc、 γ_{cmc} は大きくなりより多くの界面活性剤が必要となり、それでも十分に界面張力を低下しない。一方、長鎖アルキルを長くするなどしてHLBを小さくすると、cmc、 γ_{cmc} は小さくなり、界面活性剤の使用量が少なくなるが、Kpは高くなり、低温では使用できなくなる。その為、cmc、 γ_{cmc} とKpの値のいずれもが小さい界面活性剤が望まれる。1鎖1親水基型 (conventional, 1+1 type) の界面活性剤に対して2鎖2親水基型の Gemini 界面活性剤 (2+2 type) は、1+1 type を連結基 (spacer) により共有結合でつないだ双子型の化学構造を持つ新しいタイプの界面活性剤である (Fig. 1-2)。この Gemini は 1+1 type と比べて、親水基と疎水基の割合が同じであるので、HLB がほぼ同じとなり、このことから cmc や γ_{cmc} 、Kp 等が同程度と推定される。しかし、実際には同じ HLB を持つ 1+1 type と比べて、Gemini は臨界ミセル濃度、cmc が特異的に小さい (1桁~2桁)、 γ_{cmc} が小さい、クラフト点が低いなど、基本的な界面物性がいずれも優れている。そのため、使用量が少なく済む、使用できる温度範囲が広いなどの利点がある。このため実用化が期待されており、次世代型界面活性剤として注目されている。しかし、Gemini は、

その化学構造上の特徴である2量体構造のため、合成経路が長くなり、1+1 type に比べ合成が困難である。このことが原因で Gemini の開発例が十分ではなく、応用研究を阻害している。

当研究室では、酒石酸を原料とする酒石酸 Gemini やテトラヒドロフタル酸を原料とする Gemsurf[®] などの種々の Gemini を合成してきた。ビスアンモニウム塩型 Gemini としては、ビスアンモニウム塩型酒石酸 Gemini と長鎖アルキルジメチルアミンと 1, ω -ジプロモアルカンから簡便に合成できるビスアンモニウム塩型 Gemini を合成している (Fig. 1-3)。そして、主にはその水溶液の表面張力測定より、なぜ Gemini が優れた界面物性を持つか、すなわち界面物性-化学構造の相関について検討をしている。

Gemini は前述したように2量体構造を持ち、2本の疎水基、2個の親水基と連結から成っている。この2量対構造が Gemini の優れた界面物性の要因に間違いはないが、詳細は判っていない。しかし、この連結基付近のわずかな構造の違い (例えば dl 体と meso 体) が、界面物性に大きな影響を与えることが判っている。

この連結基には、数個のメチレン鎖やオキシエチレン鎖、芳香環など様々なグループが使われているが、酒石酸 Gemini や Gemsurf[®] の場合は最も短く一本の炭素-炭素単結合のみである。

本研究では、その連結基に注目し、2鎖2親水基型を持つが連結基を持たない C_{2v} 対称性を持った2鎖2親水基型界面活性剤 (C_2 Gemini と命名する) について興味をもった (Fig. 1-4)。すなわち、2量体構造とは言い難い2鎖2親水基型界面活性剤が一般の Gemini と同様の界面物性を有するかについて検討し、それより Gemini における連結

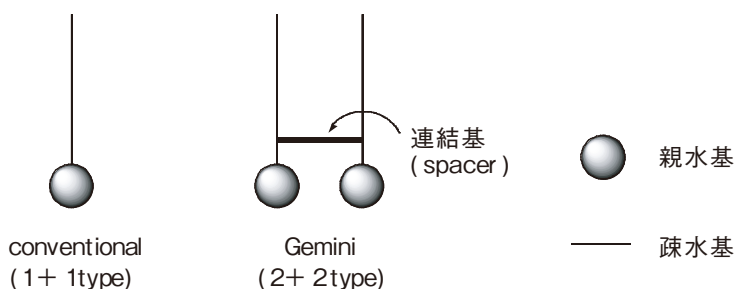
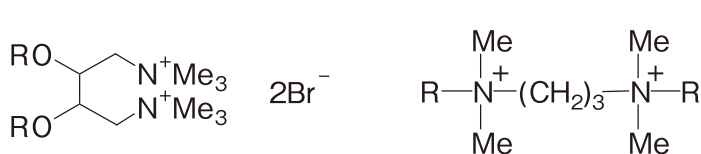


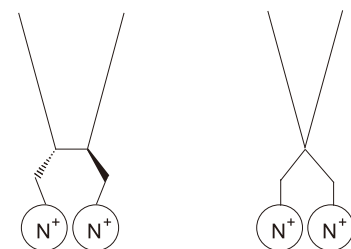
Fig. 1-2 Gemini 界面活性剤



Tartaric Gemini

common Bis-ammonium Gemini

Fig. 1-3 ビスアンモニウム塩型 Gemini 界面活性剤



tartaric Gemini

C_2 Gemini

Fig. 1-4 酒石酸 Gemini と C_2 Gemini の構造

基の持つ意味を探った。

またカチオン界面活性剤は、ベンザルコニウム塩のように殺菌、静菌といった機能を持つことは以前から良く知られている。Gemini について言えば、先のビスアンモニウム塩型酒石酸 Gemini が、ベンジル基などを持たないにも関わらず、ベンザルコニウム塩と同等の強い静菌活性を持つことを見出している (Table 1-1)。一方で合成が容易な 1,ω ビスアンモニウム塩型 Gemini は静菌活性が弱い結果も得ている。これは 2 つのトリメチルアンモニウム基がキレート効果を示し、より強く吸着するためと考えている。同様の構造を C₂ Gemini が持ち、静菌性についても興味を持たれる。

マロン酸エステル等は活性メチレンを持つ代表的な化合物であり、そのエノラートアニオンは求核剤として挙動する。それゆえ、マロン酸の中央の活性メチレンに 2 本の長

鎖アルキル基を導入することは容易である。またマロン酸のエステルをトリメチルアンモニウム基へと官能基変換することも可能である (Fig. 1-5)。

そこで本研究では、この合成計画に基づいて C₂ Gemini 7 の合成を行い、滴容法により表面張力を測定し、その物性について議論した。

2. 結果と考察

2.1 2+2 type の合成

2.1.1 ジアルキルマロンアミド, 3 の合成

まず、出発原料のマロン酸ジエチル, 1 をアルキル化し、その後アミド化することによって 3 を合成することを検討した (Scheme 1)²⁾。塩基に水素化ナトリウム、触媒にヨウ化ナトリウムを用い 3 等量のドデシルブロミドより

Table 1-1 静菌性の比較

供与菌 (Test Organism)		MIC (最小発育阻止濃度, μg/mL)		
		Tartaric Gemini	Bis-ammonium	Benzalkonium
グラム陽性菌	表皮ブドウ球菌 KB210	2.5	25	1
	枯草菌 KB211	2.5	25	1
	八連球菌 KB212	1	50	1
グラム陰性菌	大腸菌 KB213	100	200	200
	チフス菌 KB20	100	200	200
	緑膿菌 KB115	200	400	400

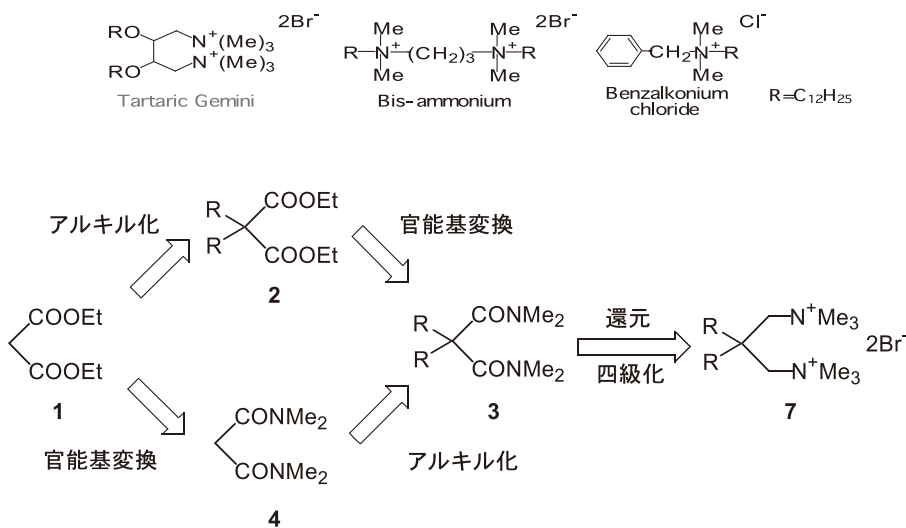
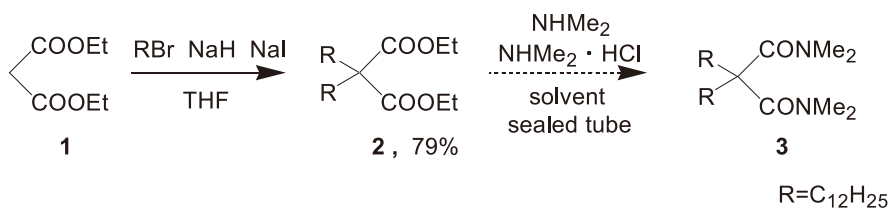


Fig. 1-5 Synthesis Strategy of Surfactant 7



Scheme 1

アルキル化することによってジアルキルエステル、**2**を収率79%の高収率で得た。得られた**2**を加圧容器中、ジメチルアミン、ジメチルアミン塩酸塩と neat もしくはメタノール中でアミド化を行ったが、目的のジアルキルマロンアミド、**3**を得ることは出来なかった。これは、立体障害が大きいため目的物が得られなかったと考えた。

そこで、マロン酸ジエチル、**1**を先にアミド化し、その後アルキル化することによって**3**を合成することを検討した (Scheme 2)。

マロン酸ジエチル、**1**を加圧容器中、ジメチルアミン、ジメチルアミン塩酸塩を入れ、neatで150°C、3日間加熱攪拌することによってN, N, N', N'-テトラメチルマロンアミド、**4**を収率65%で得た。この**4**を用い種々の条件下でScheme 2に示す**4**のアルキル化を検討し、その結果をTable 1にまとめた。

まず、run 1では塩基にマロン酸合成でよく用いられるナトリウムメトキシド、溶媒にエタノールを用いてアルキル化を行ったが、アミド、**3**は得られなかった。次にrun 2として、塩基に炭酸ナトリウム、溶媒にジメチルスルホキシドを用いて行ったが、IRよりアミドの吸収を確認することができなかった。

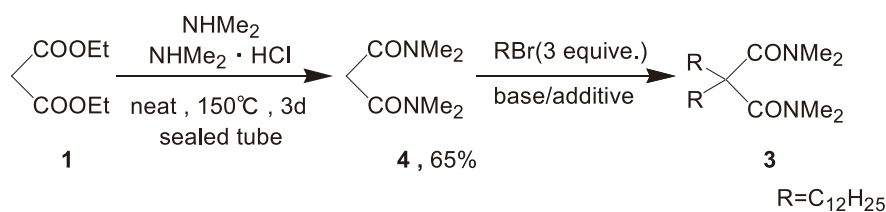
そこで、run 3として塩基をより強力な水素化ナトリウム、触媒にヨウ化ナトリウム、溶媒にテトラヒドロフランを用いて室温で行ったところ、モノアルキルマロンアミド、**5**はほぼ定量的に得られたが、ジアルキルマロンアミド、**3**は得られなかった。これは、長鎖アルキル基の立体障害が大きく、アミド**5**のエノールアニオンの反応性が抑えられてしまったために2分子目のアルキルプロマイドが反応し難かったと考えた。

そこで反応温度を室温から加熱還流 (run 4) と条件をより厳しくしたが、目的物の**3**が得られないだけでなく、アミド**5**の収率も下がってしまった。溶媒をジメチルホルムアミドとし還流下 (150°C) で行った (run 5) が、run 4とほぼ同じ結果となった。

エノールアニオン等炭素アニオンの反応において、そのカウンターアニオンをクラウンエーテル等で配位しそのカチオンをより引き離すことで、エノールアニオンがより“naked”になり反応性がより高くなることが知られている³⁾。クラウンエーテルより安価なポリエチレングリコールモノメチルエーテルも同様の効果が期待できるので、このポリエチレングリコールモノメチルエーテルを触媒量加えて反応を行ったところ (Table 1 run 6)、わずかではあるがアミド**3**を得ることが出来た。これはポリエチレングリコールモノメチルエーテルがナトリウムイオンに配位し、アミド**5**のエノールアニオンが期待通りより反応しやすくなったためではないかと考えた。

アルキル鎖を1本導入したアミド**5**は収率よく得られたので、この**5**を単離精製後、更にアルキル化することを検討した。

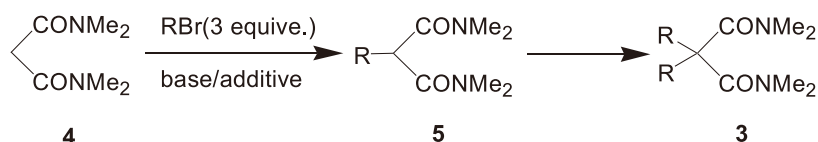
アルキル鎖を1本導入したアミド**5**は収率よく得られたので、この**5**を単離精製後、更にアルキル化することを検討した。



Scheme 2

Table 1 Conditions for Alkylation of **4**

run	base / additive	solvent	time	temp.	yield, 3	yield, 5
1	NaOMe	EtOH	1d	reflux	—	—
2	Na ₂ CO ₃	DMSO	1d	rt	—	—
3	NaH / NaI	THF	1d	rt	—	95%
4	NaH / NaI	THF	1d	reflux	—	51%
5	NaH / NaI	DMF	1d	reflux	—	64%
6	NaH / PEG-OMe TBAI	THF	1d	reflux	5%	90%



Scheme 3

討した (Scheme 4)。

以下の run 1 ~ 5 の条件でアルキル化を検討したが原料回収に終わった。そこで、先のアミド **3** が少量できた条件 (Table 1 run 4) で検討したところ、収率 84% で **3** を得た (Table 2 run 6)。しかしながら、同じ条件でスケールを大きくして反応を行ったが、TLC ではわずかにアミド **3** を確認することができたが、ほぼ原料回収に終わった。

2. 1. 2 ジアルキルアミン, **6** の合成

得られたアミド **3** を種々の還元剤を用いて還元し、第 3 アミン **6** にすることを検討した。

一般にアミドの還元にはリチウムアルミニウムヒド

イドを用いる。そこで、溶媒にテトラヒドロフラン用いるなど種々の条件でアミド **3** の還元を行ったが、原料回収もしくは複雑な混合物を与えるのみで、アミン **6** は得られなかった。次にアミドを選択的に還元するとされている THF·BH₃⁴⁾ を用いて還元を行ったがこれも原料回収となった。そこで、リチウムアルミニウムヒドライドより還元力が強いとされているアラン、AlH₃⁵⁾ を用いて還元することによってアミン **6** を 92% の高収率で得ることができた (Table 3)。

2. 1. 3 2 鎖 2 親水基型ビスアンモニウム塩, **7** の合成

Scheme 6 に示すように、第 3 アミン **6** をメチルプロミドで 4 級化することによって、最終目的物であるビスアン

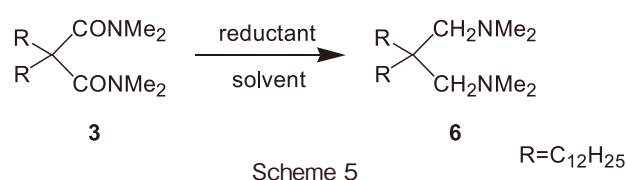
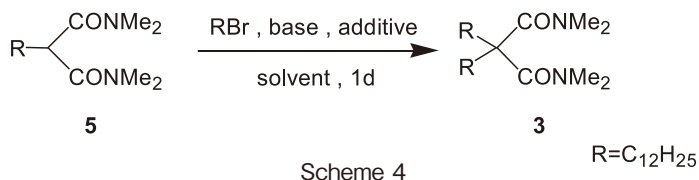


Table 2 Conditions for Alkylation of **5**

run	5 mmol	base / additive.	solvent	temp.	result
1	1	NaH / TBAI, DMI* ¹	THF	rt	no reaction
2	1			reflux	no reaction
3	3	^t BuOK / NaI	(CH ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ O	rt	no reaction
4	3			60°C	no reaction
5	2	NaH / PEG-OMe* ² , TBAI* ³	THF	rt	no reaction
6	2			reflux	3 , 84%
7	10			reflux	no reaction* ⁴

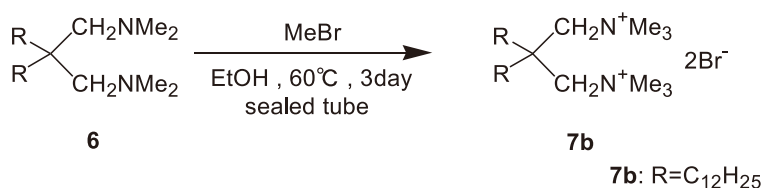
*¹DMI: 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone *²PEG-Me: Poly(ethylene glycol) methyl ether (M.W=2000)

*³TBAI: Tetrabutylammonium Iodide *⁴few **5** was detected by TLC

Table 3 Conditions for Reduction of **3**

run	reductant	solvent	temp.	time	result
i	LiAlH ₄	Et ₂ O	reflux	4h	no reaction
ii		THF	reflux	4h	complex mixture
iii	BH ₃ ·THF	THF	rt	4h	no reaction
iv	AlH ₃ * ⁵	THF	rt	3h	6 , 92%

* LiAlH₄ : AlCl₃ = 3 : 1



モニウム塩 **7** の合成を検討した。

アミン **6** のエタノール溶液を加圧容器に入れよく冷やし、その後メチルブロミドを入れ密封し 60℃ で 3 日間加熱撹拌した。エタノール / ジイソプロピルエーテルで再結晶後、1,4-ジオキサンで洗うことによってビスアンモニウム塩 **7b** を収率 45% で得た。収率が低いのは、生成物が結晶化し難く、再結晶による精製においてロスが大きかったためである。

合成戦略 2

3 を大量に合成することが困難なので別ルートを検討した。Scheme 7 に示すように、出発原料としてマロノニトリル, **8** を用いることを計画した。このマロノニトリルはより酸性度の高い活性メチレンを持ち、その為、エノールアニオンが生成しやすい。また、ジメチルアミド基に比べ立体障害が小さいため、長鎖アルキルブロミドと反応し易く⁶⁾、その主生成物を同様に還元することで第 1 アミンに変換することができ、これを 4 級化することで目的物の **7** が合成しやすいのではないかと考えた。

2.1.4 ジアルキルニトリル, **9** の合成

マロノニトリル, **8** のテトラヒドロフラン溶液に、水素化ナトリウムとヨウ化ナトリウムを加えてからしばらく撹

拌し、更にアルキルブロミドを加えて 1 日加熱還流した。反応後処理し、カラムクロマトグラフィーにより **9** を高収率で得、**9a** を 75%、**9b** を 91%、**9c** を 81% の収率で得た。

2.1.5 ジアルキルアミン, **10** の合成

ニトリル **9** からアミン **10** への還元を検討した。まず、金属触媒を用いた接触水添による還元がより簡便で後処理が容易であると考え、接触水添について検討した (Scheme 9)。

パラジウムカーボン (10%) を触媒とし、酢酸エチルを溶媒に用いて、100℃ で 1 日加熱撹拌して接触水素添加を行った。しかしながら、全く反応せず、原料をすべて回収し、アミン **10** を得ることができなかった。触媒として用いたパラジウムカーボン (10%) の活性が衰えている可能性があったので、新規に試薬を購入し、開封後すぐ先と同様に反応を行ったが、同じ結果となった。次に反応性のより高い触媒であるパラジウムブラックや水酸化パラジウムを触媒とし、エタノールを溶媒として反応を行ったが、同様に反応せず、原料を回収するのみであった (Table 4)。

接触水素添加による **9** の還元ができなかったので、還元剤として金属水素化⁷⁾ 物を用いることを検討した (Table 5)。

還元剤としてリチウムアルミニウムヒドライドを用いて

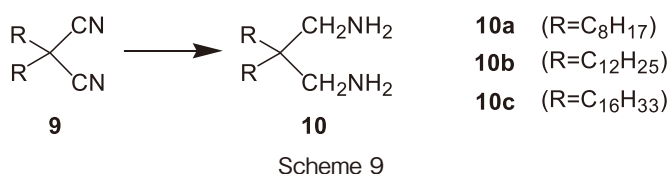
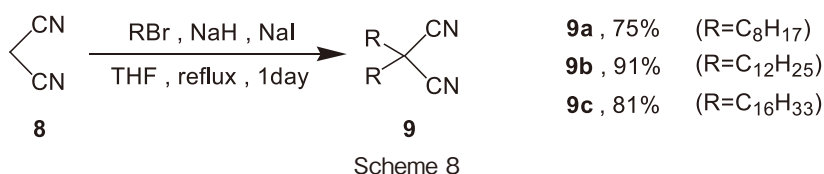
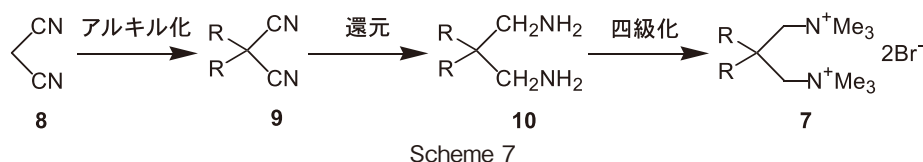


Table 4 Conditions for Hydrogenolysis of **9b**

run	cat.	solvent	results
i	Pd (10%)	AcOEt	no reaction
ii	Pd Black		no reaction
iii	Pd(OH) ₂	EtOH	no reaction

Table 5 Conditions for Reduction of **9b**

run	reductant	solvent	temp.	time	results
i	LiAlH ₄	Et ₂ O	reflux	1d	9b , <50%
ii	H-Co* ¹	MeOH	rt	2h	complex mixture
iii	AlH ₃ * ²	Et ₂ O	rt	3h	9b , 88%

*¹ H-Co: cobalt boride *² LiAlH₄ : AlCl₃ = 3 : 1

行ったところアミン **10** を得ることができたが副生成物も多く、単離が困難で、50%以下の収率でしか目的物を得られなかった。次にニトリルをアミンにする還元剤として知られているコバルトボライド⁸⁾を用いて行ったが、複雑な混合物を与えるのみで **10** を得ることはできなかった。そこでアミドの還元条件と同様にしてアラン、 AlH_3 を用いて還元を行ったところ、**10b** を収率 88% で得た。また、同様にすることによって **10a** を 87%、**10c** を 89% の収率で得た。

2.1.6 2鎖2親水基型ビスアンモニウム塩、**7**の合成

Scheme10にあるように、加圧容器中でアミン **10** をメチルプロマイドと炭酸カリウムで反応させることによって、**7a** を 62%、**7b** を 48%、**7c** を 56% の収率で得た。**7a** と **7c** は **7b** より大きいスケールで反応を行ったため、若干収率がよいものとなった。**6** の4級化と同様にこの4級化においても収率が低く、先と同様再結晶によるロスが大きかったと考えられる。第3アミン **6** の4級化による **7** の合成とは違い、第1アミン **10** からの合成には塩基が必要となる。このことも副生成物が多くなり、**7** の単離精製を困難にする原因の1つと考えられる。

以上の各合成段階における収率と総収率を Table 6 と Table 7 にまとめた。

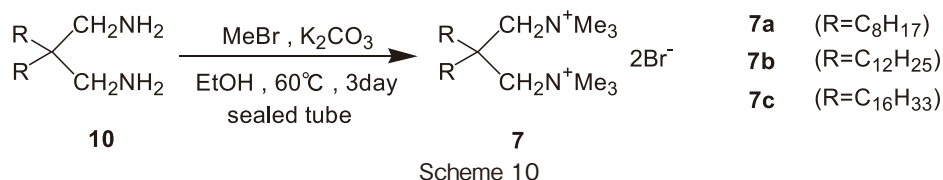
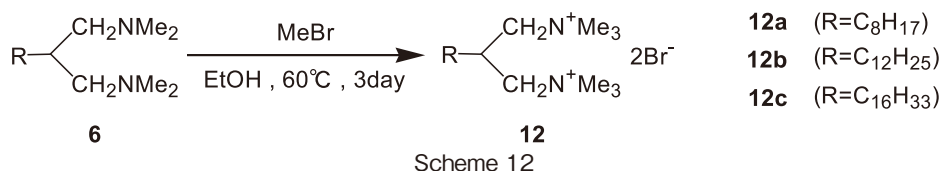
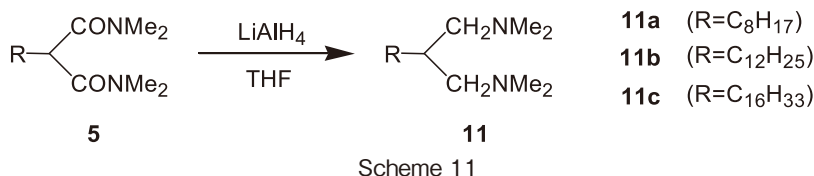


Table 6

R	Yield				overall Yield
	4→5	5→3	3→6	6→7	
C ₁₂ H ₂₅	95%	84%	92%	45%	33%

Table 7

R	Yield			overall Yield (isolated)
	8→9	9→10	10→7	
C ₈ H ₁₇	75%	87%	62%	40%
C ₁₂ H ₂₅	91%	88%	48%	38%
C ₁₆ H ₃₃	81%	89%	56%	40%



2.3 濃度-表面張力曲線の比較

2.3.1 濃度-表面張力曲線

C_8H_{17} の長鎖アルキル基を持つ界面活性剤 **7a** と **12a**、及び対応する 1 鎖 1 親水基型アンモニウム塩であるデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、**13a** の濃度-表面張力曲線を Fig. 2-1 に、 $C_{12}H_{25}$ の長鎖アルキル基を持つ界面活性剤 **7b** と **12b**、及び対応する 1 鎖 1 親水基型アンモニウム塩であるテトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、**13b** の濃度-表面張力曲線を Fig. 2-2 に、さらに $C_{16}H_{33}$ の長鎖アルキル基を持つ界面活性剤 **12c**、及び対応する 1 鎖 1 親水基型アンモニウム塩であるオクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、**13c** の濃度-表面張力曲線を Fig. 2-3 に示した。**7c** については水に溶解しなかったため、表面張力測定ができず、cmc 及び γ_{cmc} は測定することができなかった。

またこれらの曲線の cmc 付近の接線の傾き ($\delta\gamma/\delta \ln C$) より、Gibbs の吸着等温式 (eq.1) を用いて分子占有面積を求めた。この活動度 ν は、 C_2 Gemini と 1+2 type は $\nu=3$ 、1+1 type は $\nu=2$ とした。

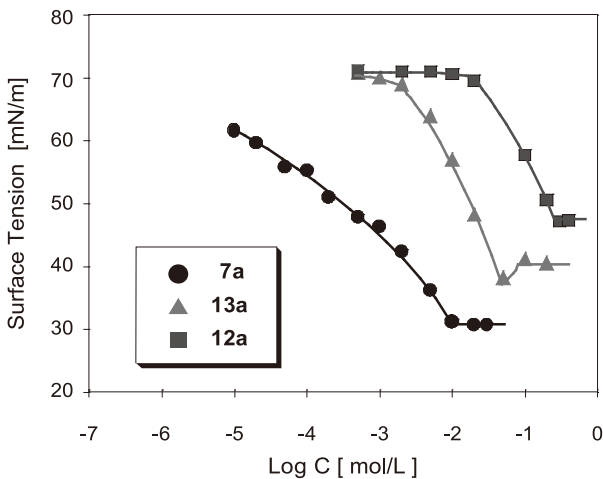


Fig. 2-1 **7a** と **12a**、**13a** の濃度-表面張力曲線

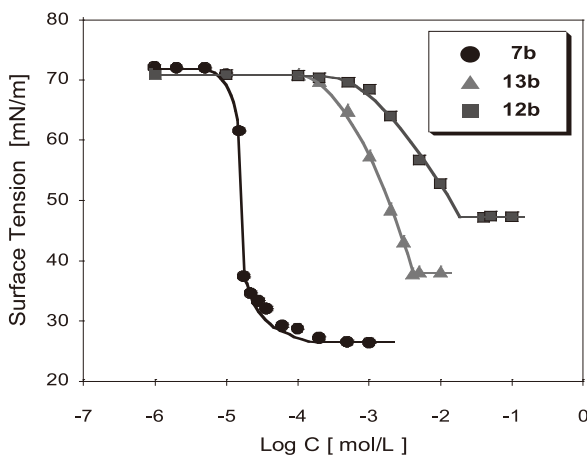


Fig. 2-2 **7b** と **12b**、**13b** の濃度-表面張力曲線

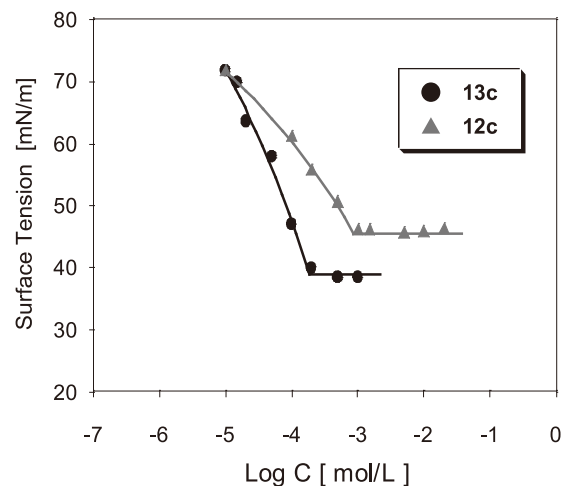


Fig. 3-3 **12c**、**13c** の濃度-表面張力曲線

$$\Gamma = - \frac{1}{\nu RT} \frac{\delta \gamma}{\delta \ln C} \quad \text{eq.1}$$

$$\left[\begin{array}{ll} \Gamma : \text{表面過剰量} & T \text{ 絶対温度} \\ \nu : \text{活動度} & C \text{ 活動度} \\ R : \text{気体定数} & \gamma \text{ 表面張力} \end{array} \right]$$

$$A = \frac{1}{\Gamma a} \quad \text{eq.2}$$

$$\left[A : \text{分子占有面積} \quad a : \text{アボガドロ定数} \right]$$

先の濃度-表面張力曲線から求めた cmc 及び γ_{cmc} の値と Gibbs の吸着等温式から求めた分子占有面積の値を下の Table 8 に示す。

7 (2+2 type) と **13** (1+1 type) を比較すると、小さい cmc と γ_{cmc} を持ったことから、この C_2 Gemini も一般の Gemini と同様に優れた界面物性を持ち、「Gemini」と呼べることが分かった。**7** の中で疎水鎖の違いを検討すると、**7b** ($R=C_{12}H_{25}$) は対応する 1+1 type の **13b** と比べて、cmc が 2 桁以上小さく、 γ_{cmc} も 10mN/m 以上小さくなり、一般の Gemini と同様の挙動を示した。**7a** ($R=C_8H_{17}$) は **13a** より、 γ_{cmc} が 10mN/m 以上小さくなったものの、cmc は 4 分の 1 ほどになっただけであり、分子占有面積も含め Gemini としてはかなり大きな数値となった。**7** の合成において、2 本目のアルキル化や還元の結果から、連結点付近の立体障害が大きいことは明らかである。その為、長鎖アルキル基は連結点で広がり、**7a** ($R=C_8H_{17}$) の時はそれ自身の疎水性がより小さいため、連結点付近の立体障害によって分子内疎水性相互作用が更に弱くなり 1+1 type により近い値になったと考えられる。逆に **7b** ($R=C_{12}H_{25}$) は、分子内の疎水性相互作用が連結点付近の立体障害に打ち勝ち、その影響が顕著になるため、

Gemini の特性が表れたと考えられる。このことから、分子内の疎水性相互作用は Gemini の優れた界面物性を示す重要な要因の 1 つであると考えられる (Fig. 3-7)。

前述した Fig. 3-3 から分かるように、長鎖アルキル基が長くなるにつれ log cmc が直線的に小さくなることが知られている。しかし、Gemini ではこのような直線性が失われており、疎水基の炭素数が 12 ~ 14 付近で特に顕著である⁹⁾。この原因については解明されていなかった。このことも長鎖アルキル基が長くなるにつれ、分子内の疎水性相互作用から説明できるかもしれない。すなわち Gemini においては長鎖アルキル鎖が長くなるにつれて、1 次的に疎水性が大きくなるだけでなく、分子内の疎水性相互作用が大きくなる要因が加わることで、log cmc と長鎖アルキル基との間の直線性が失われたと考えられる。

1+2 type は親水基が 2 個あるので親水性が高くなり、それゆえ cmc 及び γ_{cmc} は大きくなった。1+1 type との比較において、**12c** と **13a** は親水基 (-N⁺Me₃) 1 個当りのアルキル鎖がほぼ同じで HLB は同じになる。このことから同じような界面物性を持つと予想されるが、**12c** は **13a** と比べて cmc は約半分となったが、 γ_{cmc} は大きい値をとった。このことから親水基が 2 個あることは、cmc を小さくするかもしれないが、親水基が 2 個あることで長

鎖アルキル基が表面に疎に吸着され γ_{cmc} を大きくすると考えられる

3. 結言

本研究では、N, N, N', N' - テトラメチルマロンアミドとマロニトリルの活性メチレンに長鎖アルキルを導入し、還元、4 級化することによって C₂ 対称性を有し、スパーサーを持たないビスアンモニウム塩型 C₂ Gemini 界面活性剤の合成ルートを確立した。またモノアルキル化したマロンアミドより、同様にして 1+2 type のビスアンモニウム塩型界面活性剤も合成した。

得られた C₂ Gemini の濃度 - 表面張力曲線より、C₂ Gemini の界面物性について議論した。その結果、1+1 type との比較において **7a** (R=C₈H₁₇) と **7b** (R=C₁₂H₂₅) の挙動に大きな違いを見出した。これは疎水鎖による分子内の疎水性相互作用が大きく寄与していると考えられる。C₂ Gemini がスパーサーを持たないため、連結点での立体障害が大きくなって長鎖アルキル基が広がってしまい、長鎖アルキル基が短いと分子内疎水性相互作用が小さくなること強調されたために cmc が大きくなり、逆に長鎖アルキル基が長くなると十分な分子内疎水性相互作用が得ら

Table 8 cmc、 γ_{cmc} 、分子占有面積の比較

	cmc (mol/L)	γ_{cmc} (mN/m)	A (nm ²)
7a	1.0×10 ⁻²	30	1.41
13a	4.0×10 ⁻²	40	0.64
12a	3.0×10 ⁻¹	47	1.55

7b	3.4×10 ⁻⁵	26	0.84
13b	5.0×10 ⁻³	38	0.65
12b	2.5×10 ⁻²	47	1.69

7c	—	—	—
13c	2.2×10 ⁻⁴	38	0.64
12c	1.0×10 ⁻³	46	1.71

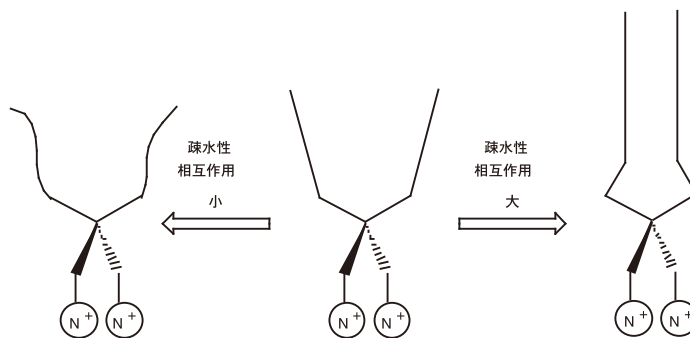


Fig. 3-4

れ、立体障害が打ち消されることによって cmc が小さく
なると考えた。

以上より、小さい cmc と γ_{cmc} を持ったことから、こ
のも一般の Gemini と同様に優れた界面物性を持ち、
「Gemini」と呼べるのが解った。また分子内の疎水性相
相互作用が Gemini の優れた界面物性を示す重要な要因であ
るということを見出した。

これらの C₂ Gemini (2+2 type) と 1+2 type のビスア
ンモニウム塩型界面活性剤の静菌について、現在検討中
である。

(参考文献)

- 1) R. Oda, I. Huc, J. Homo, B. Heinrich, M. Schmutz,
S. Candau, *Langmuir*, **15**, 2384 (2003)
- 2) R. Adams, R. M. KAMM, *Org, Syn., Coll. Vol. I*, 250
- 3) G. W. Gokel, H. D. Durst, *Selections from the
Aldrichimica Acta*, 79-99.
- 4) H. C. Brown, P. Heim, *J. Org. Chem.* **38**, 912 (1973)
- 5) E. M. Marlett, W. S. Park, *J. Org. Chem.* **55**, 2968
(1990)
- 6) Fatiadi, *Synthesis*, 165 (1978)
- 7) C. B. A. Briggs, I. M. Newington, A. R. Pitt, *J. Chem.
Soc., Chem. Comm.*, 379 (1995)
- 8) T. Satoh, S. Suzuki, *Tetrahedron Letters*, **52**, 4555
(1969)
- 9) M. J. Rosen, J. H. Mathias, L. Davenport, *Langmuir*.
15, 7340 (1999)
- 10) 三洋化成工業株式会社 全訂版「新・界面活性剤入門」
藤本武彦著 (1981)
- 11) 界面活性剤と界面現象 Milton J. Rosen 著 坪根和幸、
坂本一民監訳 (1995)
- 12) 「入門コロイドと界面の科学」 近藤保、鈴木四郎 共
著 (1995)
- 13) 「界面活現象」 花井哲也 著 (1995)