

A Structural Determination of Non-ionic Ethyleneoxide/Propyleneoxide Surfactants

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2007-06-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 前田, 史郎, 大西, 充洋, 篠原, 正法, 坂本, 弘子, 小林, 紀秋, 多田, 宗雄, 滝沢, 徹, MAEDA, Shiro, ONISHI, Mitsuhiro, SHINOHARA, Masanori, SAKAMOTO, Hiroko, KOBAYASHI, Noriaki, TADA, Muneo, TAKIZAWA, Toru メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/840

エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド系 非イオン性界面活性剤の分子構造解析

前田 史郎*, 大西 充洋**, 篠原 正法**, 坂本 弘子*, 小林 紀秋***, 多田 宗雄***, 滝沢 徹***

A Structural Determination of Non-ionic Ethyleneoxide / Propyleneoxide Surfactants

Shiro MAEDA*, Mitsuhiro ONISHI**, Masanori SHINOHARA**, Hiroko SAKAMOTO*,
Noriaki KOBAYASHI***, Muneo TADA*** and Toru TAKIZAWA ***

(Received February 20, 2004)

The Structural analysis by using NMR spectroscopy is a powerful tool for a non-ionic surfactants of ethylene oxide (EO) / propylene oxide (PO) adducts to be comprehensively characterized. In the present study we employed ^{13}C NMR for homopolymers of EO or PO, copolymers which were obtained by attaching EO and PO to various alcohols, and copolymers which had various EO/PO sequences. We obtained detailed information about structure of end-group, a content of end-group and, EO and PO content.

Key Words : ^{13}C NMR, Ethylene Oxide, Propylene Oxide, Structural Analysis, Surfactant

1. 緒言

Propylene oxide (PO), Ethylene oxide (EO)共重合体の片側の末端にアルコキシル基(RO-)が結合した非イオン性界面活性剤は、紙をリサイクルする際にインクを取り除く脱墨剤等として用いられている。この界面活性剤は PO と EO の連鎖様式によってその特性が変化するため、詳細な構造解析が必要不可欠である^{[1], [2]}。本研究では、種々のアルコールに種々の付加形式で合成された $\text{R}-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n$, $\text{R}-(\text{EO})_m$, $\text{R}-(\text{PO})_n$ の NMR による分子構造解析を行い、それぞれの組成, 配列, 末端構造, 立体規則性等を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

アルコールに Propylene oxide (PO) と Ethylene oxide (EO) を付加させた非イオン性界面活性剤を試料として用いた。試料の合成には 3 種類の原料アルコールを用いた。以下に試料の名称とその説明を示す。

(1) 炭素数 12 のノルマルアルコールを原料とする試料

nR-P7 : アルコールの 7PO 付加物

nR-E7 : アルコールの 7EO 付加物

nR-E7P1 : R-E7 の 1PO 付加物

nR-E7P2 : R-E7 の 2PO 付加物

nR-E7P3 : R-E7 の 3PO 付加物

(2) 炭素数 13 のアルコールを原料とする試料

R-OH : 原料アルコール

R-E5 : R-OH の 5EO 付加物

R-E5P2 : R-E5 の 2PO 付加物

(3) 炭素数 12~14 のアルコールを原料とする試料

R'-E12 : アルコールの 12EO 付加物

炭素数 12 のノルマルアルコール以外のアルコールは、後述するように多様に分岐した構造異性体の

* 生物応用化学科

** 大学院工学研究科生物化学工学専攻

*** 日華化学(株)分析研究室

* Dept. of Applied Chemistry and Biotechnology

** Applied Chemistry and Biotechnology Course,
Graduate School of Engineering

*** Nicca Chemical Co., Ltd.

混合物である。

R-(EO)m-(PO)n 型の化合物の調製法を以下に示す。

- (1) 加圧反応装置内にアルコールと水酸化カリウム(対アルコール 0.5 wt.%)を添加した。
- (2) 140~160°Cにて, EO5~12 モル導入管より付加し, 導入終了後, 同温度で約1時間反応させた。
- (3) POを付加する場合も, 同様に行った。
- (4) 降温して70°C以下で酢酸にて中和した。

3.1 測定

NMR装置は, JEOL Lambda-500を用いた。¹³C,¹H共鳴周波数は,それぞれ125.65 MHz, 500.00MHzである。溶媒にはCDCl₃を用い, 体積比(溶媒/試料)が3/1となるよう調製した。化学シフトはTetramethylsilane (TMS)を内部基準とし, TMS基準で表してある。測定温度は50°Cであった。

4. 結果と議論

4.1 nR-P7の構造解析

アルコールのPropylene oxide (PO), Ethylene oxide (EO)付加物(R-,(EO)_n-,-(PO)_m)の解析をする際にPO, EOそれぞれの単一付加物(R-(EO)_n, R-(PO)_m)はモデル化合物として有益な情報を含む。以下にnR-P7の解析を示す。

PO付加物は, EO付加物とは異なり, ユニット内の主鎖の炭素が対称でないため位置規則性(Head to Tail, Head to Head等)を考慮する必要がある。またユニット内にメチン炭素が存在するため, 立体規則性も考慮する必要がある。Fig. 1にnR-P7の¹³C NMRスペクトルを示す。シグナルを低磁場側からa~mとした。この試料の原料アルコールはノルマルである。ノルマルアルコール由来の¹³C NMRシグナルには短剣符(†)を付した。

nR-P7はオリゴマーにもかかわらず, 多くのシグナルは分裂している。その理由として前述した立体規則性, 位置位置規則性が考えられる。

Head to Head と Tail to Tail が存在する

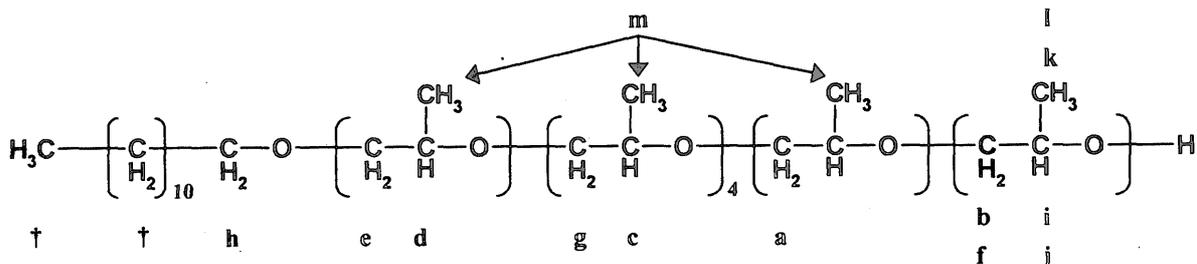


Fig. 2 Assignment of nR-P7.

Signal f, j, and k result from the meso diad of terminal PO.
Signal b, l, and l result from the racemo diad of terminal PO.

Poly(propylene oxide) (以下PPO)の¹³C NMRスペクトルには特有なシグナルが現れることが Tonelli らによって報告されている^[3]。nR-P7にはこの特有なシグナルは現れていないため Head to Tailのみからなると考えられる。また atactic PPO と isotactic PPO の¹³C NMR のスペクトルパターンは異なる^[3]。nR-P7のシグナルの分裂パターンは前者とほぼ一致している。したがってnR-P7のシグナルの分裂は立体規則性であると考えられ atactic である。

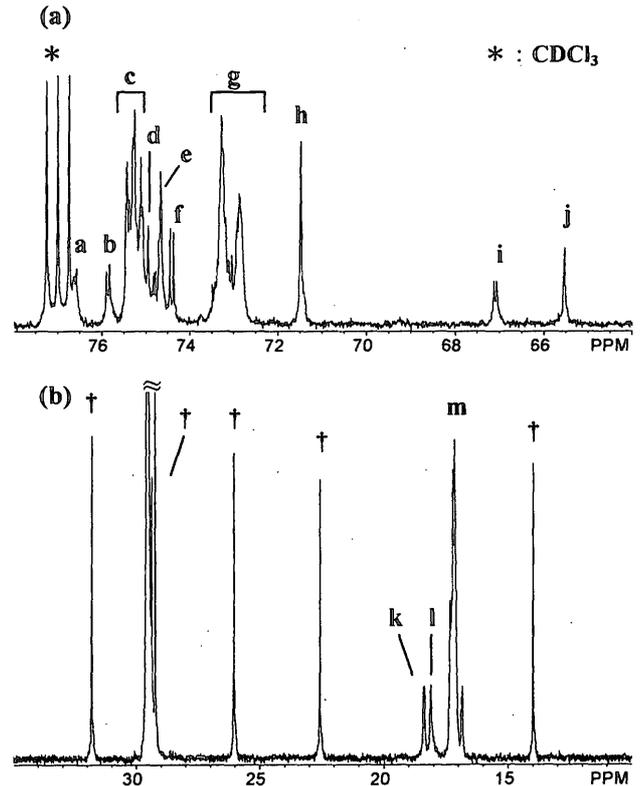


Fig. 1 (b) ¹³C NMR spectra of nR-P7,
(a) 64-78 ppm, (b) 10-35 ppm.

nR-P7の帰属をFig. 2に示す。帰属には, PO付加数の異なる試料とのスペクトルの比較, DEPT, fl decouple CH-COSY, HMBCを用いた。

4.2 原料アルコールの構造解析

R-(EO)_n-(PO)_m 型の非イオン性界面活性剤を合成する際に原料アルコールは、疎水基に相当するアルコキシル基 (RO-)となる。疎水基の構造は界面活性剤としての機能に直接関わってくるため、原料アルコールの解析は重要である。アルキル基が分岐構造を持つ原料アルコール(R-OH, R'-E12 の原料アルコール)の解析を以下に示す。

4.2.1 R-OH (炭素数 13)の解析

Fig. 3 に R-OH の ¹³C NMR スペクトルを示す。

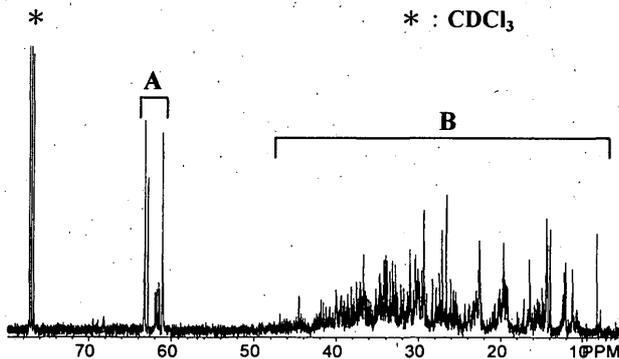


Fig. 3 ¹³C NMR spectrum of R-OH (5-80ppm).

化学シフトより 60~65 ppm のシグナル(A)がヒドロキシル基と結合している炭素、5~55 ppm のシグナル(B)が脂肪族の炭素であることがわかる。また炭素数が 12 である試料にもかかわらず、シグナルは数十本に分裂している。これはアルキル基が分岐構造を持つ様々な構造異性体の混合物であるためであると考えられる。

Fig. 4 に R-OH の DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) スペクトルを示す。本実験で用いた DEPT は最後に照射する ¹H 側のパルス幅を 135° に設定したため、メチンとメチルは下向き、メチレンは上向きのシグナルとして現れ、4 級炭素のシグナルは消失するスペクトルが得られる。

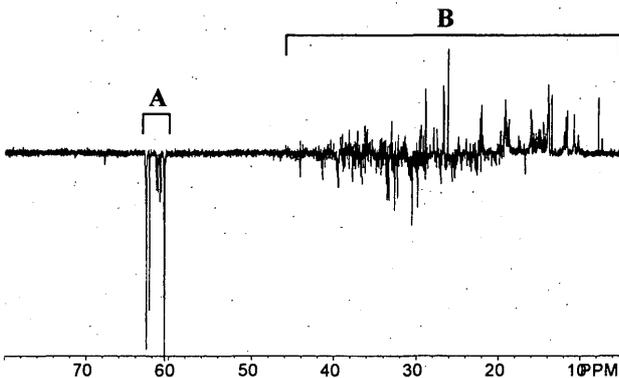


Fig. 4 DEPT spectrum of R-OH (5-80ppm).

スペクトルより脂肪族領域の炭素(B)には、メチル、メチレン、メチンが含まれていること、またヒドロキシル基と結合している炭素(A)はすべてメチレンであり、1 級アルコールであることがわかる。

以上の結果より R-OH は分岐を持つ多数の構造異性体の混合物であり、1 級アルコールである。

4.2.2 R'-E12 の原料アルコールの解析

R'-E12 の ¹³C NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。低磁場側(55-85 ppm)に酸素原子と結合している炭素のシグナル、高磁場側(5-40 ppm)に脂肪族の炭素のシグナルが現れている。

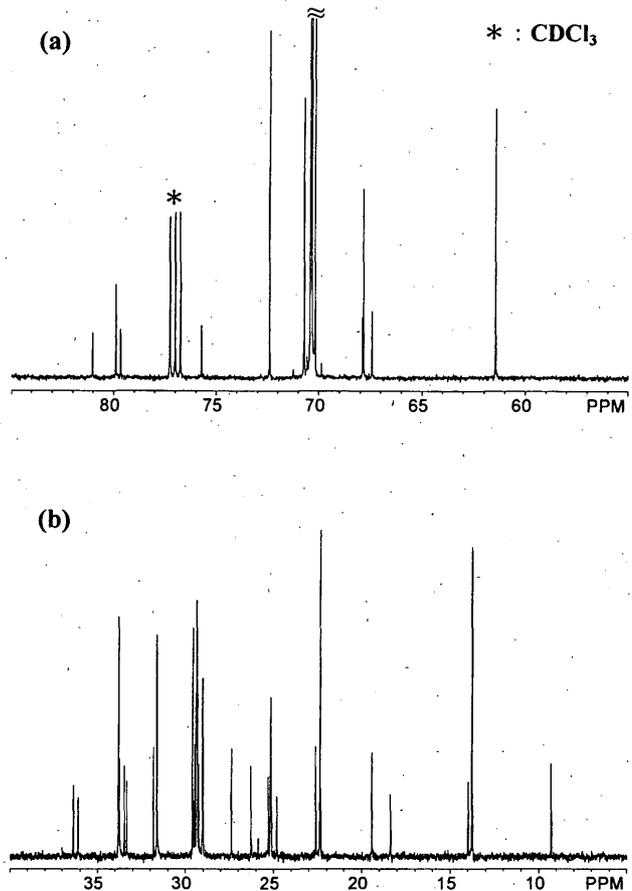


Fig. 5 ¹³C NMR spectra of R'-E12, (a) 55-85 ppm, (b) 5-40 ppm.

R'-E12 の脂肪族領域のスペクトル(5-40 ppm)は、ノルマルアルコールが原料である nR-E7 のスペクトル(Fig. 1 (b))とはパターンが異なり、シグナルの本数も多い。また R'-E12 と構造異性体の混合物であるアルコール、R-OH とのスペクトル(Fig.3)と比較すると、パターンは異なり、シグナルの本数は R-OH よりも少ない。したがって R'-E12 のアルコール部分は分岐しているが、Fig. 3 に示した R-OH のような多数の構造異性体の混合物ではないと予想される。

Fig. 6 に R'-E12 の DEPT スペクトルを示す。スペクトル中でメチル、メチンは上向き、メチレンは下向きのシグナルとして現れ、4 級炭素のシグナルは消失している。

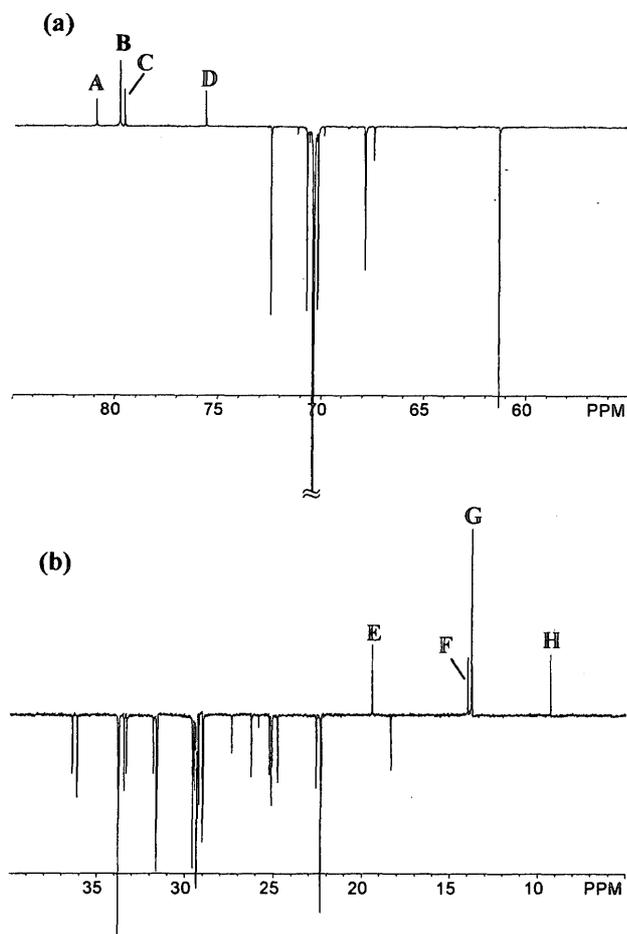


Fig. 6 DEPT spectra of R'-E12, (a) 55-85 ppm, (b) 5-40 ppm.

Fig. 6 (b)より、R'-E12 の脂肪族領域で上向きに現れているシグナルは、5-20 ppm に存在する E, F, G, H のみである。化学シフトからこれらはメチルであることがわかる。よって脂肪族領域にはメチンは存在しない。

Fig. 6 (a)より、低磁場側に存在するメチンシグナルは A, B, C, D のみである。R'-E12 はアルコールに EO を付加させた化合物である。EO ユニット内にメチンは存在しないため、これらのシグナルはアルコール由来である。また化学シフトにより、これらのシグナルはヘテロ原子(酸素原子)と結合している炭素であると考えられる。

^{13}C NMR (Fig. 5)と DEPT (Fig. 6)の結果より、R'-E12 の分子構造は Fig. 7 の構造をしていると考えられる。

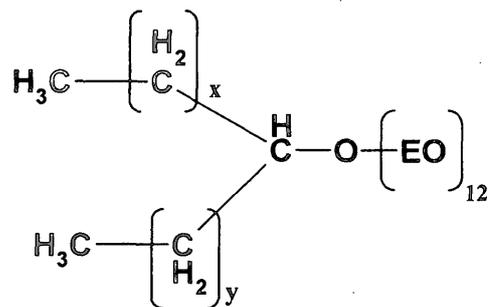


Fig. 7 Molecular structure of R'-E12.

前述したように、R'-E12 のアルコール部分のメチン(A, B, C, D)とメチレン(E, F, G, H)はそれぞれ4本存在するため Fig. 7 の構造の x と y には分布があると考えられる。x と y の分布について考察するため、2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-nonanol の ^{13}C NMR スペクトルに対して加減則を用い、以下のモデル化合物のメチルとメチンの化学シフトを求めた。またその値に最も近い実測値を持つシグナル(A~H)とその化学シフト値を Fig. 8 に示す。なお 2-decanol, 3-decanol, 4-decanol, 5-nonanol の ^{13}C NMR スペクトルは産業技術総合研究所のデータベース(SDBS) [4]より引用した。

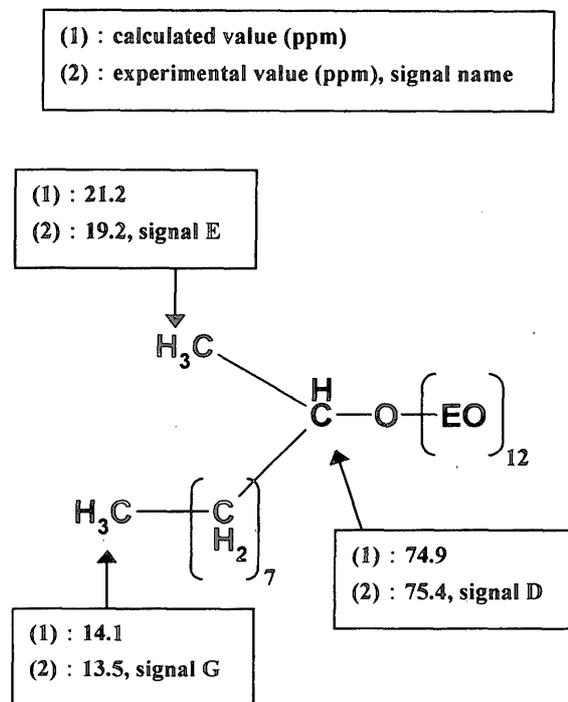


Fig. 8 (a) Molecular structure of poly(oxyethylene) 2-decyl ether.

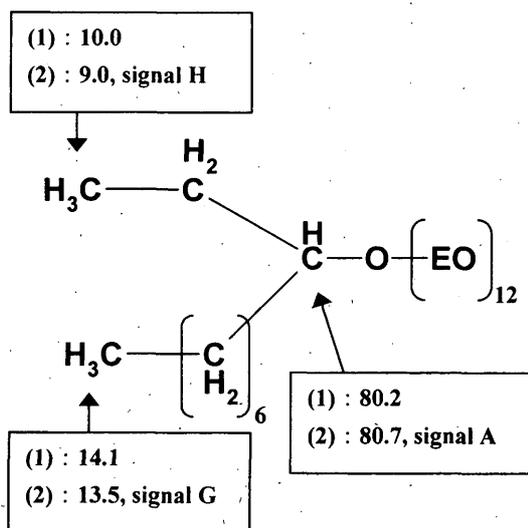


Fig. 8 (b) Molecular structure of poly(oxyethylene) 3-decyl ether.

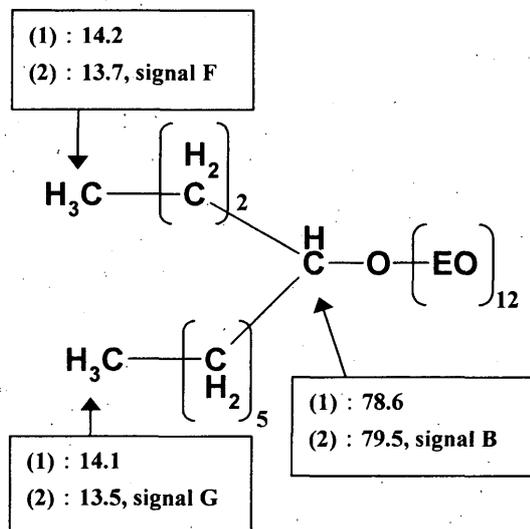


Fig. 8 (c) Molecular structure of poly(oxyethylene) 4-decyl ether.

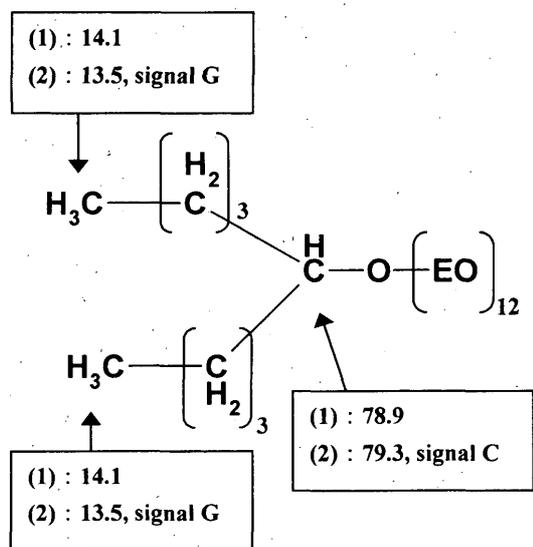


Fig. 8 (d) Molecular structure of poly(oxyethylene) 5-nonyl ether.

R'-E12 に存在するメチンとメチルの化学シフトは、加成則によって求めた Fig. 8(a)-8(d)のメチルとメチンに定性的に一致することがわかる。したがって、R'-E12 の構造の x と y の分布には Fig. 9 に示した 4 通り (I~IV) が考えられる。

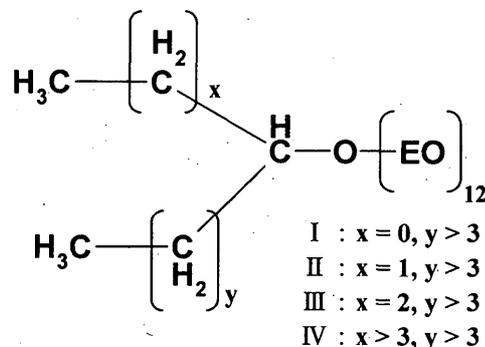


Fig. 9 Molecular structure of R'-E12.

上記の分布パターン I, II, III, IV のメチンはそれぞれ D, A, B, C に対応している。したがってそれぞれの積分強度を求めることによって I~IV の組成を求めることができる。シグナル H の積分値を 1.0 とした際の各メチンの積分値とその積分値より求めた各構造の組成を Table 1 に示す。

Table 1 Integral value and percentage for methine signals.

Pattern	Signal name	Integral value	Percentage
I	D	1.4	19.7
II	A	1.1	15.4
III	B	1.2	16.9
IV	C	3.4	47.8

また同様に分布パターン I, II, III のメチルはそれぞれ E, H, F に対応している。各メチルの積分値とその積分値により求めた各構造の組成を Table 2 に示す。

Table 2 Integral value and percentage for methyl signals.

Pattern	Signal name	Integral value	Percentage
I	E	1.5	21
II	H	1.0	14
III	F	1.2	17

メチンとメチルを用いて求めた I~IVの組成は定性的に一致している。

以上の解析により R'-E12 の原料アルコールは分岐を持つ 2 級アルコールの混合物であり, Fig. 10 に示した 4 つの構造 (I~IV) が存在していることがわかった。また, その組成も Fig. 10 に示してある。

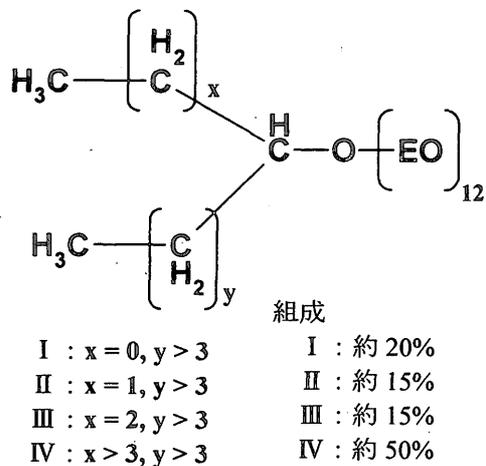


Fig. 10 Molecular structure of R'-E12.

4.3 末端構造の解析

NMR スペクトルでは末端基のシグナルを用いることによって, 分子量や, 混合物の組成を見積もることができる。したがって試料の末端構造由来のシグナルを特定することは非常に重要である。

4.3.1 R-OH を原料とする EO, PO 付加物の末端構造解析

分岐を持つアルコール(R-OH)を原料とする EO, PO 付加物のスペクトルを比較した。各試料の末端構造は異なるため, 末端のシグナルを特定すること

ができた。また帰属は DEPT によっても確認付けられている。Fig. 11 の(a), (b), (c) にそれぞれ R-OH, R-E5, R-ESP2 の ^{13}C NMR スペクトルとその帰属を示す。

スペクトル中では, 簡潔に対象の炭素を表記するため以下の表記法を用いた。PO ユニートを P, EO ユニートを E とし, 対象の炭素に下線を引く。主鎖の末端のユニットにはアスタリスク(*)を付ける。数字 1, 2 はそれぞれ対象のユニット内のアルコール側, EO/PO 末端側を示している。例えば 1-E-E-E* ならば末端 EO ユニットの左側の炭素を示しており, 末端の隣には EO, その隣にも EO が存在している。

各試料の末端のシグナルは分裂している。この理由について考察する。

R-OH の $\text{-CH}_2\text{-OH}$ について 4.2.1 で述べたように, R-OH は分岐をもつ 1 級アルコールの混合物であるので末端メチレンは複数存在し, シグナルは分裂している。

R-EO の末端 EO シグナルは 2 本現れている。これは EO ユニット内に炭素が 2 つ存在するためである。

R-ESP2 の末端 PO メチンシグナルの分裂について 4.1 で述べたように, PO 付加物は立体規則性により分裂するので立体規則性分裂が考えられる。もう 1 つの理由は, 付加した PO のユニット数に起因する分裂である。この試料は, アルコールに EO を 7 ユニット当量付加させ, その後 PO を 2 ユニット当量付加させている。しかし実際に付加している EO と PO の付加数には分布がある。したがって末端 PO の化学的環境も数通り存在し, シグナルが分裂していると考えられる。

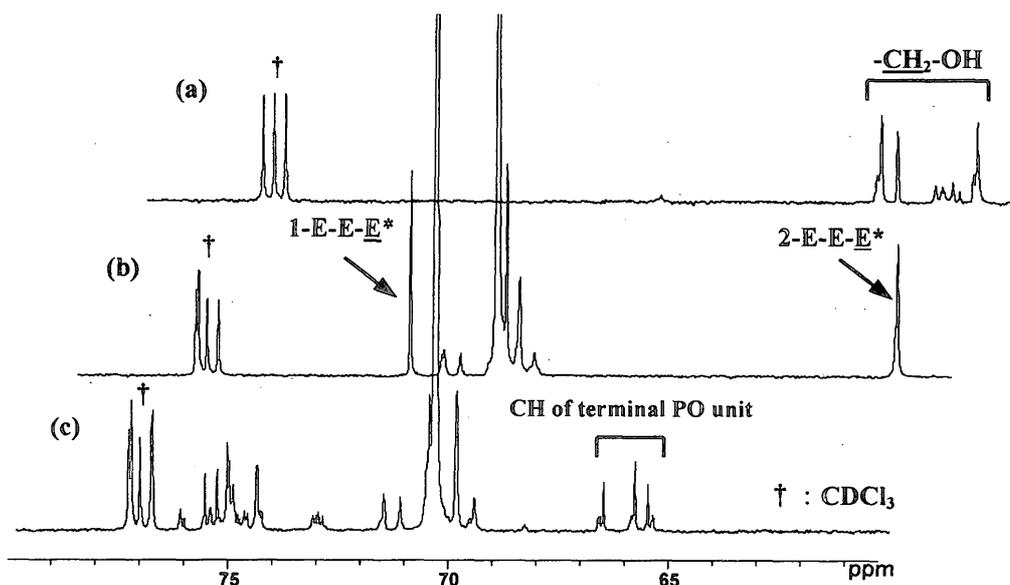


Fig. 11 ^{13}C NMR spectra (60-80 ppm) of (a) R-OH, (b) R-E5 and (c) R-ESP2.

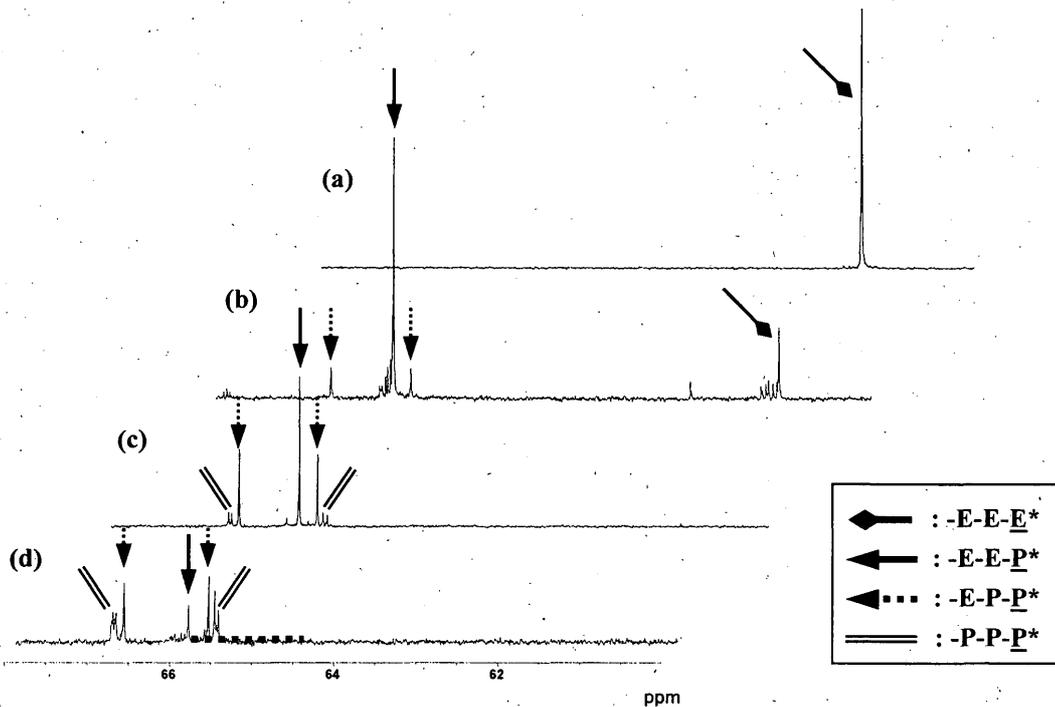


Fig. 12 ^{13}C NMR spectra (60-80 ppm) of (a) nR-E7, (b) nR-E7P1, (c) nR-E7P2 and (d) nR-E7P3.

4.3.2 末端 PO の解析

4.3.1 で述べたように R-E5P2 の末端 PO は、PO 付加数の分布によって分裂している。PO 付加数によるシグナルの分裂を明らかにするため、末端 PO の付加数の異なる試料の ^{13}C NMR スペクトルを比較した。Fig.12 の(a), (b), (c), (d)にそれぞれ nR-E7, nR-E7P1, nR-E7P2, nR-E7P3 のスペクトルとその帰属を示す。帰属は以下の方法で行った。nR-E7 は PO を付加させていない試料であるため、nR-E7 に現れているシグナルは -E-E-E* である。また nR-E7P1 は PO を 1 ユニット当量付加させた試料である。したがって(b)で強度の大きなシグナルは、-E-E-P* であると考えられる。またそのシグナルの強度は、PO の付加数の増加に伴い減少していることがわかる。同様に各試料の PO 付加数に対するシグナルの強度を比較することで末端 PO メチンを Fig. 12 に示すように帰属することができた。

5. まとめ

本研究で明らかになった種々のアルコールの EO, PO 付加物の構造に関して、その概要を示す。

(1) nR-P7 の ^{13}C NMR スペクトルを帰属した。またシグナルの分裂パターンから PO の付加形式は atactic で Head to Tail であることが明らかになった。この帰属は、アルキル基が分岐構造を持つ R-(EO)_n-(PO)_m 型の界面活性剤を解析する際に有用な情報を与えられられる。

- (2) R-E5 の原料アルコール (R-OH) は、分岐を持つ構造異性体(数十種類)の混合物であり、1 級アルコールであることが明らかになった。
- (3) R'-E12 の原料アルコールは 2 級アルコールの混合物であり、その混合物中には 4 種類の構造異性体が含まれていることがわかった。またその組成も見積もることができた。
- (4) R-OH, R-E5, R-E5P2 それぞれの試料に対して、末端由来のシグナルを特定することができた。これらのシグナルは、分子量の推定、未反応物の定量等に活用できると考えられる。

6. 参考文献

- [1] 前田史郎・大西充洋・篠原正法・飯田貴之・小林紀秋・滝澤徹, 第 52 回高分子討論会予稿集, エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド系非イオン性界面活性剤の分子構造解析, IPc067, 2067 (2003)
- [2] 前田史郎・大西充洋・篠原正法・小林紀秋・滝澤徹, ^{13}C NMR による非イオン性界面活性剤の分子構造解析, 第 42 回 NMR 討論会要旨集, 2P22, 270 (2003)
- [3] F. C. Schilling and A. E. Tonelli: *Macromolecules*, **19**, 1337 (1986)
- [4] SDBSWeb : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (2003. 6)