

ハイブリッド界面活性剤が形成するミセルの自然分掌

(東理大工) ○高橋 裕・西 剛史・近藤行成

【緒言】 ハイブリッド界面活性剤は、一分子内に相溶性のないフッ化炭素鎖と炭化水素鎖を有する界面活性剤であり、当研究室では、そのラセミ体において従来の界面活性剤には見られない特異な溶液物性を有することを報告してきた (Fig. 1, *rac*-F6H5PPhNa)。また、これまでに我々はキラルなハイブリッド界面活性剤 [(*S*)-F6H5PPhNa] をエナンチオ選択的に合成することに成功している。本研究では、*rac*-F6H5PPhNa が形成するミセルについて検討し、ミセル形成時に F6H5PPhNa が自然分掌していることを見出した。

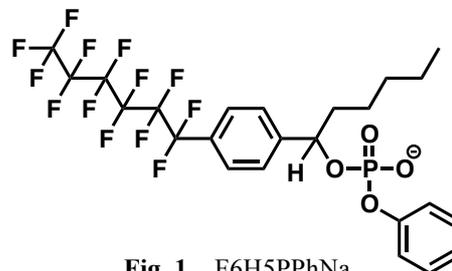


Fig. 1 F6H5PPhNa

【実験】 キラルな F6H5PPhNa をエナンチオ選択的に合成した。Wilhelmy plate 法による表面張力測定から臨界ミセル濃度 (cmc) を算出した。また、NMR 測定から、ミセル粒径などについて検討した。

【結果及び考察】 *S*体のF6H5PPhNaの界面基礎物性を、クラフト点、cmc における表面張力 (γ_{cmc})、分子占有面積について、ラセミ体と比較したところほとんど差異が認められなかったが、cmc に関して*S*体は0.12 mM、ラセミ体は0.23 mMと差異が確認された (Fig. 2)。これはラセミ体のミセル形成の際、*S*体および*R*体のエナンチオマーが混合ミセルを形成せず、それぞれのエナンチオマー同士でミセルを形成しているためと考えられる。すなわち、F6H5PPhNa は、ミセル形成の際に自然分掌していることが示唆された。また、ラセミ体中での*S*体と*R*体の相互作用パラメータを算出したところ、その値は水溶液中で混合ミセルを形成していないことを示唆していた。さらに、界面活性剤のエナンチオ過剰率を変化させcmcを算出したところ、エナンチオ過剰率の減少に伴い、cmcは増加した。これは、過剰のエナンチオマーが優先的にミセルを形成していると考えられる。

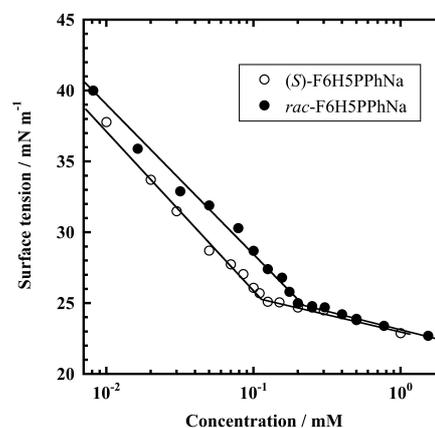


Fig. 2 Relationship between the surface tension of aqueous F6H5PPhNa solutions and surfactant concentration at 30 °C.

次に ¹H-NMR 測定によりミセル中の F6H5PPhNa 分子のケミカルシフトについて、*S*体とラセミ体とで比較検討した。cmc 以上のどの濃度においても、すべてのプロトンのケミカルシフトがラセミ体および *S*体で一致した。また、パルス磁場勾配スピノエコーNMR 測定によりミセル粒径を算出したところ、ラセミ体および *S*体はともに約 7 nm と一致した。これらの結果から、*rac*-F6H5PPhNa は水溶液中で *S*体および *R*体がそれぞれでミセルを形成していることが明らかになった。

したがって、すべての結果から、*rac*-F6H5PPhNa は水溶液中におけるミセル形成によって自然分掌することが立証された。

Spontaneous Chiral Discrimination of Aqueous Micelles Formed from a Hybrid Surfactant

Y. TAKAHASHI, T. NISHI, Y. KONDO (Tokyo Univ. Sci., ytakahashi@ci.kagu.tus.ac.jp)

There is little difference in the critical micelle concentration (cmc) of each enantiomer because the physicochemical properties of two enantiomers are generally the same. Also, a racemate, which is the mixture of equal parts of two enantiomers, has properties similar to both enantiomers. In this paper, the properties of aqueous micelles formed from chiral and racemic hybrid surfactants (*rac*-F6H5PPhNa), which have a fluorocarbon and hydrocarbon chain in the molecule, have been investigated. The cmc of F6H5PPhNa of *S* isomer [(*S*)-F6H5PPhNa] was 0.12 mM and the cmc of *rac*-F6H5PPhNa was 0.23 mM. This indicates that (*S*)-F6H5PPhNa and (*R*)-F6H5PPhNa molecules form demixed micelles in aqueous solutions of racemate. In other words, *rac*-F6H5PPhNa molecules will be spontaneously discriminated by its individual enantiomers in the formation of aqueous micelles.