置換ニトロフェノール類の可視スペクトル 及び酸性度に及ぼす界面活性剤の効果

瀬 口 和 義

武庫川女子大学家政学部（西宮市池開町 6-46）

Effects of Surfactants on the Visible Spectra and Acidity of Substituted Nitrophenols

Kazuyoshi SEGUCHI

Faculty of Home Science, Mukogawa Women's University
(Ikebiraki-cho, Nishinomiya)

The effects of surfactants and substituents on the visible spectra and the values of pKa of twenty one substituted nitrophenols were studied in 3% aqueous ethanol at 30°C by means of the spectrophotometric method. The used surfactants were CTAB, CPC, LBS, and B-35. The addition of the cationic surfactant over cmc caused marked effects on the spectra of the nitrophenolate ion (NPO^-), that is, the hyperchromic effect and the bathochromic shift were observed. Moreover, these spectral changes were more significant in *o*-nitro-isomers rather than *p*-nitro-isomers. LBS and B-35 had no effect on the spectra. These results were discussed mainly from both the changes in the apparent values of pKa of nitrophenols and the electrostatic interactions of NPO^- with micelles. In order to clarify this discussion, the measurements of pKa of substituted nitrophenols were carried out. The cationic surfactants caused the marked lowering of the apparent values of pKa, and the anionic one did a little increase. However, non-ionic one had no effect. It was found that these pKa changes depended on the extents of electrostatic, and hydrophobic interactions of the substituents (including the hydroxy and the nitro groups) with the micelles as well as the ionic properties of the surfactants. The extents of the hydrophobic interaction of the alkyl substituents with micelles were discussed by the thermodynamic parameter, $-\delta\Delta G(\text{Y-X})$ which implied that the substituent effect on the stabilization energy of NPOH (or NPO^-) due to the hydrophobic interaction with the micelles.

A significant deviation from Hammett relationship between pKa of *p*-substituted *o*-nitrophenols and σ^- was observed in the presence of CTAB, although this relationship showed a fairly straight line in the absence of the surfactant. This observation also suggested that the substituent present influenced the value of pKa of nitrophenol in the micelle solution not only by the electronic effects but also by above described interactions.

1 緒 言

最近、界面活性剤のミセルは物理化学的にはもちろんのこと、ミセル系への基質の取り込み、触媒作用などの酵素類似機能を有することで、生物化学的にも注目を集めている¹⁾。このようなミセルの触媒機能を考慮する場合、ミセルへ取り込まれたことによる基質の酸塩基度の変化は重要な問題の一つと考えられる。

酸塩基解離平衡は、化学におけるもっとも基本的反応

系の一つと見ることができようが、その解離定数は溶媒などの周りの環境に左右されることはよく知られている²⁾。基質がミセル系に取り込まれた場合においても、基質の酸性度は変化することが、染料、指示薬をはじめ種々の化合物を用いて報告されている³⁾。しかしながら、基質の酸性度に及ぼすミセル効果に関し、置換基効果を含めた系統的研究は少ない。

本報告は、置換ニトロフェノールの酸性度及び吸収スペクトルに及ぼす種々の界面活性剤の効果を検討したも

のである。

2 実 験

2.1 試料

o-置換-*o*-ニトロフェノール及び *o*-置換-*p*-ニトロフェノールは次の方法でおの合成した。まず、*o*-置換フェノールを 30% 酢酸水溶液を溶媒として室温下、濃硝酸を用いてニトロ化した。反応混合物から、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー（展開液、ベンゼン-ヘキサン混合溶媒）により、*o*-ニトロ体及び *p*-ニトロ体をおのの分離し、さらに再結晶（ベンゼン-ヘキサン混合溶媒）にて精製した。いずれの場合も *o*-ニトロ体が *p*-ニトロ体より早く留出した。*p*-置換-*o*-ニトロフェノールは *p*-置換フェノールを上述の方法でニトロ化し、ベンゼン-ヘキサン混合溶媒から再結晶、もしくは減圧蒸留により精製した。次の *o*-置換-*p*-ニトロフェノール；H, *o*-NH₂, 及び次の *p*-置換-*o*-ニトロフェノール；H, *p*-Cl, *p*-NO₂ 及び *m*-ニトロフェノールは市販品を再結晶して用いた。ニトロフェノールの純度はシリカゲルの TLC により確認した。界面活性剤として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=ブロミド (CTAB), ヘキサデシルピリジニウム=クロリド (CPC), Brij 35 (B-35, ドデシル=ポリオキシエチレン=エーテル) 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LBS) を用い、CTAB, CPC はアセトンから、B-35, LBS はエタノールから繰り返し再結晶を行った。

2.2 吸収スペクトル

試料の溶解性を高めるために、溶媒として 3% アルコール水溶液を用いた。試料濃度は *p*-ニトロフェノール誘導体、 $4 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$ M, *o*-ニトロフェノール誘導体、 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ M, *m*-ニトロ体、 4×10^{-4} M である。pH 調整のため、pH 4.60~8.80 はリン酸緩衝液、高い pH は 0.1 N-NaOH, 低い pH は 0.1 N-CH₃COOH, もしくは、0.1 N-HCl で調整した。界面活性剤濃度は、濃度効果の検討を除けば cmc 以上の 3.7×10^{-3} M とした。吸収スペクトルは $30 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温セル付きの島津 UV-200 スペクトロメーターで測定した。

2.3 ニトロフェノールの酸性度

3% アルコール水溶液を溶媒とし、 30°C で種々の pH におけるニトロフェノール (NPOH) 及びニトロフェノラートイオン (NPO⁻) の濃度をそれぞれの最大吸収波長 (λ_{max}) での吸光度から求めた。次に式 (1) に従い⁴⁾, pH と $\log [\text{NPO}^-]/[\text{NPOH}]$ との関係プロットし、 $[\text{NPO}^-]/[\text{NPOH}] = 1$ となる pH からニトロフェノール類の pKa を求めた。界面活性剤を添加した系についても同様にして pKa を求めた。*n'* は置換基、界面活性剤によって異なるが、0.88~1.16 程度であった。

$$\text{pH} = -n' \log [\text{NPO}^-]/[\text{NPOH}] + \text{pKa} \quad (1)$$

3 結果と考察

3.1 吸収スペクトルの変化

置換ニトロフェノールは水溶液中で式 (2) で示す解離平衡にある。

NPOH と NPO⁻ とは 300~500 nm にある λ_{max} 及び分子吸光係数 (ϵ) が大きく異なることから、スペクトルの的に容易に区別できる。更に、ニトロフェノール分子が小さいことを考え合わせると、染料を用いた場合しばしば議論されている分子の集合によるスペクトル変化は⁵⁾ 無視できる。これらの点から本系は色素の吸収スペクトルに及ぼす界面活性剤の効果を理解するためには好都合な系である。

Fig.-1 The spectral changes of *o*-nitrophenol by CTAB. Concentration of *o*-nitrophenol, 2.39×10^{-4} M.

(A) pH 8.80, (B) pH 6.25.

Concentration of CTAB, 1; none, 2; 7.32×10^{-4} M, 3; 1.47×10^{-3} M, 4; 3.67×10^{-3} M, 5; 1.83×10^{-2} M.

o-ニトロフェノールを用い、pH 8.80 (Fig.-1-A) 及び 6.25 (Fig.-1-B) で吸収スペクトルに及ぼす CTAB 添加効果を見た。Fig.-1-A, B に示すように、いずれの pH においても CTAB 濃度増加とともに、特に NPO⁻ に由来する $\lambda_{\max}=415$ nm の吸収が長波長シフトする。CTAB 3.7×10^{-3} M では、 $\lambda_{\max}=422$ nm に吸収を示す。しかも著しい吸光度の増大が起こる。他方、Fig.-1-B から NPOH に由来する吸収 ($\lambda_{\max}=350$ nm) は、CTAB 濃度増加とともに減少することがわかる。しかし波長シフトは明りょうではない。*o*-ニトロフェノールの NPO⁻ の $\lambda_{\max}$ 、及び吸光度に及ぼす CTAB 添加効果を Fig.-2 に示した。 $\lambda_{\max}$ 、吸光度いずれもが、CTAB の cmc とみられる付近、 $\log c = -3.8$ (1.5×10^{-4} M) から急激に変化しはじめ、さらに CTAB 添加量が増すとある一定値に近づく。つまり、このようなスペクトルの変化は NPOH (NPO⁻) が CTAB ミセルに取り込まれるために生ずるとみることが出来る。また、他のニトロフェノールを用いた場合にも、これと似た結果が得られた。

種々の置換ニトロフェノールについて、特に NPO⁻ (NPOH が完全解離する条件下での測定) の $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$

に及ぼす種々の界面活性剤の効果を Table-1 に示した。*o*-ニトロフェノール及びその置換体の $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$ は、CTAB, CPC などのカチオン界面活性剤の添加により、著しい長波長シフト及び深色効果を生ずる。これに対し、*p*-ニトロフェノール及びその置換体、あるいは *m*-ニトロフェノールではその変化はわずかである。LBS, B-35 は $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$ にほとんど影響を与えない。これらの結果は、NPO⁻ がカチオンミセル内に取り込まれることによる NPO⁻ 周りの溶媒環境の変化に起因するとみることもできようが⁶⁾、特に *o*-ニトロフェノール置換体で著しい変化を生じることを考慮すれば、単なる溶媒効果だけでは説明できず、*o*-ニトロ体においては、ミセルに取り込まれた NPO⁻ とカチオン界面活性剤とが、(3) に示すようなイオン (双極子)-イオンの相互作用を行うものと推察される。この種の相互作用により、ニトロ基とベンゼン環との共役が著しく助長され、 $\lambda_{\max}$ の長波長シフト、 $\epsilon_{\max}$ の増大といった現象を生じたと考えられる (共役系の拡大による波長シフト、分子吸光係数の変化は置換ベンゼンの紫外スペクトルの置換基効果の解釈によく用いられる)⁷⁾。(3) のような特殊な相互作用はカチオン界面活性剤ミセルに特有な現象と思われる

Table-1 Effects of surfactant on $\lambda_{\max}$ and $\epsilon_{\max}$ of substituted nitrophenolate ion.

Compound Substituent	Surfactant							
	None		CTAB		CPC		LBS	B-35
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$
<i>o</i> -Nitrophenols								
1 <i>p</i> -OMe	453	4970	463	5960	463	5860	455	453
2 <i>p</i> -Me	431	4600	440	5340	440	5470	431	432
3 <i>p</i> - <i>t</i> -Bu	427	4550	433	5410	435	5220	426	427
4 <i>p</i> - <i>t</i> -Octyl	431	4670	435	5810	438	4480	435	432
5 <i>p</i> - <i>n</i> -Nonyl	430	4240	434	5200	434	4205	430	432
6 H	415	4750	423	5520	423	5520	414	414
7 <i>p</i> -I	427	4020	437	4950	440	4890	426	430
8 <i>p</i> -Br	423	4470	435	5380	435	5280	424	425
9 <i>p</i> -Cl	423	4600	434	5580	435	5440	424	425
10 <i>p</i> -COO ⁻	406	4360	410	4540	414	4440	406	406
11 <i>p</i> -CO ₂ Et	395	4850	405	5350	406	5220	—	397
12 <i>p</i> -COMe	396	4670	404	5420	406	5290	396	397
13 <i>p</i> -NO ₂	392	11060	400	11080	400	10250	—	390
14 <i>o</i> -Cl	416	4480	430	5650	428	5620	417	417
15 <i>o</i> -Br	417	4760	430	6010	430	5890	417	417
<i>p</i> -Nitrophenols								
16 <i>o</i> -NH ₂	440	12820	443	12370	447	12550	440	440
17 <i>m</i> -Me	393	15530	395	15640	397	15610	394	394
18 H	399	16550	401	16810	401	16800	399	398
19 <i>o</i> -Br	398	17110	398	17660	401	17560	398	397
20 <i>o</i> -Cl	398	16650	400	17040	402	17000	398	398
<i>m</i> -Nitrophenol								
21 H	390	1456	404	1440	404	1480	390	390

が注1), 事実, LBS, B-35 では, $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$ は変化を受けなかった。

(3)

一方, *p*-ニトロ体, *m*-ニトロ体では, 立体的に (3) のような特殊な相互作用はできにくく, もちろん, カチオン界面活性剤のミセル表面で, そのカチオン部分と NPO^- のアニオン及びニトロ基とのイオン-イオン及びイオン-双極子相互作用による NPO^- の安定化が起こるにしても, 共役系の大幅な拡大はあまり期待できない。これが, *o*-ニトロ体と比較して, $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$ の変化が小さい理由となっていると考えられる。

NPOH の吸収についても, 界面活性剤の添加により, 0~3 nm の $\lambda_{\max}$ のシフトが観測された。これは NPOH が各ミセルに取り込まれたことによる溶媒環境の変化とみなせようが, シフト量が小さいことから現在のところ充分な議論はできない。

3.2 ニトロフェノール置換体の酸性度

Fig-2 からわかるように NPO^- の $\lambda_{\max}$, 吸光度

Fig-2 The effect of CTAB on the absorbance and $\lambda_{\max}$ of *o*-nitrophenolate ion. Concentration of *o*-nitrophenol, 2.39×10^{-4} M.

は CTAB 濃度とともに変化しながら, ある一定値に近づく。そこで, ほぼ一定値となる濃度 3.7×10^{-3} M (ミセルへの取り込みがほぼ完了する濃度) の CTAB を添加した場合におけるニトロフェノール置換体の pKa を測定した。無限大濃度の CTAB を添加した際の pKa 値を得ることが望ましいが, ニトロフェノール置換体の

pKa に及ぼす界面活性剤効果, 置換基効果を知る目的, 更に, 実際のミセル系での触媒反応で, ミセルによる触媒定数が, およそこの濃度までに最大に達することを²⁾ 考え合わせれば, この CTAB 濃度での知見がむしろ望ましい。結果を他の界面活性剤中で求めた pKa 値と共に Table-2 に示す。カチオン界面活性剤, CTAB, CPC の添加により, 無添加の系に比較して, 全ての置換ニト

Table-2 Effects of surfactants on pKa of nitrophenols.

Compound Substituent	$\text{pKa}(30^\circ\text{C})$				
	Surfactant				
	None	CTAB	CPC	LBS	B-35
<i>o</i> -Nitrophenols					
1 <i>p</i> -OMe	7.41	6.63	6.52	7.43	7.41
2 <i>p</i> -Me	7.53	6.26	6.20	7.54	7.51
3 <i>p</i> - <i>t</i> -Bu	7.47	6.17	5.98	7.80	7.75
4 <i>p</i> - <i>t</i> -Octyl	7.47 ^{a)}	6.14	—	9.17	8.17
5 <i>p</i> - <i>n</i> -Nonyl	7.47 ^{a)}	5.86	—	10.05	8.52
6 H	7.15	5.91	5.91	7.29	7.21
7 <i>p</i> -I	6.24	4.30	4.23	6.30	6.24
8 <i>p</i> -Br	6.38	4.32	4.37	6.41	6.38
9 <i>p</i> -Cl	6.49	4.15	3.96	6.53	—
10 <i>p</i> -COO ⁻	6.36	6.20	5.94	—	6.49
11 <i>p</i> -CO ₂ Et	5.42	4.45	—	—	—
12 <i>p</i> -COMe	5.11	4.01	—	5.12	—
13 <i>p</i> -NO ₂	4.06	2.40	2.43	—	4.06
14 <i>o</i> -Cl	5.42	3.57	3.47	5.47	5.41
15 <i>o</i> -Br	5.41	3.46	3.36	5.47	5.41
<i>p</i> -Nitrophenols					
16 <i>o</i> -NH ₂	7.00	6.48	6.48	—	—
17 <i>m</i> -Me	7.39	6.83	6.83	7.45	7.38
18 H	7.15	6.55	6.55	7.16	7.16
19 <i>o</i> -Br	5.66	4.65	—	—	—
20 <i>o</i> -Cl	5.42	4.38	4.27	5.55	—
<i>m</i> -Nitrophenol					
21 H	8.18	7.90	7.85	8.62	8.24

a) This compound was not solved in the solvent used. The value of pKa was approximated by that of *o*-nitro-*p*-*t*-butylphenol.

ロフェノールで pKa の著しい低下がみられた。例えば *p*-クロロ-*o*-ニトロフェノールでは, CTAB の添加, 無添加による pKa の差 (δpKa) は 2.34 にも達する。他方, B-35 添加の系では顕著な pKa の変化はなく LBS 添加の系ではわずかなではあるが pKa の増加傾向がみられる。これらから, 界面活性剤のイオンの性質が pKa の変化に著しい影響を及ぼすことがわかる。

ミセルによるこのような pKa の変化について, ミセルとの静電相互作用から考察してみる。 NPO^- はカチオンミセルに静電相互作用により取り込まれ, バルクのプロトンから保護され, 一方, カチオンミセルに取り込まれた NPOH はミセル表面に濃縮された水酸化物イオンの

注 1) 界面活性を持たないベンジルトリエチルアンモニウムクロリドでは $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$ の変化は全く観測されなかった。

攻撃を受けやすい状況にあると思われる、この二つの効果がカチオン界面活性剤によるニトロフェノール類のpKaの低下をもたらす。逆に、LBSでのpKaの上昇は、LBSミセルが取り込んだNPOHを静電的に水酸化物イオンの攻撃から保護した結果と思われる。ともかく、このように基質の見掛けのpKaがミセルにより大きく変化することは、ミセル触媒の触媒能に重要な関係があるものと推定される^{注2)}。

興味あることに、ニトロフェノールのニトロ基の置換位置により、CTAB, CPCによるpKaの低下量はかなり異なる。たとえば、オルト位にニトロ基が導入されると、 $\delta pK_a = 1.0 \sim 2.0$ ($p\text{-COO}^-$ を除く) に対し、メタ位、パラ位にニトロ基が導入されると、 $\delta pK_a = 0.2 \sim 1.3$ である。同じ置換基で比較しても (Table-2 における化合物6と18, 8と19, 9と20など), 置換-*o*-ニトロフェノールのpKaの低下は、置換-*p*-ニトロフェノールに比較して、0.6~1.3程度も大きい。この原因として、*o*-ニトロ体では、ミセル表面で、 NPO^- が先に示した(3)のような特殊な安定化を受け、ミセルとの結合が強く起こることが挙げられる。換言すれば、ニトロ基の位置により δpK_a が大きく異なることは、ニトロフェノール類のpKaの変化にミセルの静電相互作用が重要な役割を果たすことを意味している。

置換基の疎水性とこれがpKaに及ぼす影響を検討してみる。*p*-置換-*o*-ニトロフェノールの置換基をH, Me, *t*-Bu, *t*-Oct, *n*-Nonylのように順次炭素数の大きいものにしたと、LBS添加の場合、 δpK_a はそれぞれ-0.14, -0.01, -0.33, -1.70, -2.58のように置換基の疎水性が増すにつれ、負方向に大きくなる。これは界面活性剤との疎水結合の程度がpKaを決める一因子となることを示す。これは、定性的には、LBSミセルにNPOHが、その疎水度に応じて取り込まれ(疎水性の大きいものでは、hydrocarbon coreに閉じ込められる可能性もあろう)、バルクの OH^- からの攻撃から保護されるためと思われる。

ここで疎水性相互作用の程度をエネルギー的な観点から考察してみる。ニトロフェノールの解離平衡式(2)の自由エネルギー変化を ΔG とすれば、この平衡系に界面活性剤を加えたことによる ΔG の変化($\delta \Delta G$)は δpK_a と式(4)で結ばれ、 $\delta \Delta G$ の値を計算で求める (Table-3)。

$$\delta \Delta G = \Delta G_M - \Delta G_B = -2.303 RT \delta pK_a \quad (4)$$

ここで、 ΔG_M , ΔG_B は式(2)の界面活性剤の有(*M*)無(*B*)による自由エネルギー変化を表す。式(2)の ΔG はこれに参与する化学種の自由エネルギーで表示すれば、

$$\Delta G = G_{\text{NPO}^-} + G_{\text{H}^+} - G_{\text{NPOH}} \quad (5)$$

注2) *p*-ニトロフェニルアセタートの置換フェノールによるフェノリシスでCTABにより、10~50倍の加速が認められた⁹⁾。

Table-3 The values of $\delta \Delta G$ in *p*-substituted nitrophenols (kcal/mol)

R	Surfactant		
	CTAB	LBS	B-35
H	-1.72	0.19	0.08
Me	-1.76	0.01	-0.03
<i>t</i> -Bu	-1.80	0.46	0.39
<i>t</i> -Oct	-1.84	2.36	0.97
<i>n</i> -Nonyl	-2.23	3.58	1.46

となるので、

$$\begin{aligned} \delta \Delta G &= (G_M - G_B)_{\text{NPO}^-} + (G_M - G_B)_{\text{H}^+} \\ &\quad - (G_M - G_B)_{\text{NPOH}} \\ &= \delta G_{\text{NPO}^-} + \delta G_{\text{H}^+} - \delta G_{\text{NPOH}} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 δG は界面活性剤の有無による添字の化学種の自由エネルギー差を表示する。

NPO^- がミセルに取り込まれにくい系では、 $\delta G_{\text{NPO}^-} = 0$ とみなせる。特にLBS系では、妥当な仮定であろう^{注3)}。しかしながら、LBS系では重要な因子である δG_{H^+} の程度が明確でないことから、 $\delta \Delta G$ の値から、ただちに δG_{NPOH} の値を求めることはできない。そこで、ニトロフェノールの置換基がXからYへ変化する際の $\delta \Delta G$ の差、 $\delta \Delta G(Y-X)$ を求めると、式(6)から $-\delta \Delta G(Y-X)$ は式(7)で得られ、 δG_{H^+} に無関係な値となる。その意味するものは、置換基XからYへ変化した

$$\begin{aligned} -\delta \Delta G(Y-X) &= -((\delta \Delta G)_Y - (\delta \Delta G)_X) \\ &= \delta G_{\text{NPOH}, Y} - \delta G_{\text{NPOH}, X} \end{aligned} \quad (7)$$

た際のNPOHがミセルへ取り込まれる場合の安定化エネルギーの置換基による差である(置換基効果)。しかも置換基が疎水性であることを考慮すれば、この値はミセルと置換基との疎水性相互作用による安定化エネルギーの程度を反映する。事実、 $-\delta \Delta G(Y-X)$ は、置換基Yの疎水性に応じて負に大きな値が得られ (Table-4)、定性的には、これまでの考察の妥当性を示している。

ところで、Y(X)の疎水性はそれが直鎖アルキルの場合と分枝アルキルの場合とでは、必ずしも同一視できな

Table-4 The values of $-\delta \Delta G(Y-X)$ in *p*-substituted nitrophenols (kcal/mol).

X	Y	Surfactant		
		CTAB	LBS	B-35
H	<i>t</i> -Bu	0.08	-0.27	-0.31
H	<i>t</i> -Oct	0.12	-2.17	-0.89
H	<i>n</i> -Nonyl	0.51	-3.39	-1.38
Me	<i>n</i> -Nonyl	0.47	-3.57	-1.49
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Oct	0.04	-1.90	-0.58

注3) アルキル基が大きくなると、LBS系といえども、 $\delta G_{\text{NPO}^-} = 0$ は必ずしも満足されないと思われる。しかしながら、この場合、 δG_{NPOH} も大きな負値となることが予想され、 δG_{NPO^-} の値は無視してもよいであろう。

いと予想される。そこで、Y 及び X が直鎖の系 ($X = \text{Me}$, $Y = n\text{-Nonyl}$) 及び分枝の系 ($X = t\text{-Bu}$, $Y = t\text{-Oct}$) を選び、その $-\delta JG(Y-X)$ の値から、メチレン当たりの疎水性相互作用による安定化エネルギーを求めてみると、それぞれ、0.45 kcal/mol 及び 0.48 kcal/mol が得られる。この値は、これまで別の手段により求められた値、0.630 kcal/mol¹⁰⁾、あるいは、0.367~0.916 kcal/mol¹¹⁾ と比較して、ほぼ妥当な値と言える。つまり、LBS 系での *p*-アルキルニトロフェノールのアルキル基の大きさと共に δpK_a が減少する主な原因として、NPOH が LBS ミセルと疎水性相互作用をすることにあることがわかる。

一方、カチオン界面活性剤を用いた場合、 NPO^- がカチオンミセルと強い相互作用を示すため、 $\delta G_{\text{NPO}^-} = 0$ と置けない。この場合式 (7) の代わりに式 (8) を用いる必要がある。

$$-\delta JG(Y-X) = -(\delta G_{\text{NPO}^-, Y} - \delta G_{\text{NPO}^-, X}) + (\delta G_{\text{NPOH}, Y} - \delta G_{\text{NPOH}, X}) \quad (8)$$

この場合、 $-\delta JG(Y-X)$ は NPO^- と NPOH の疎水部分とカチオンミセルとの疎水性相互作用の大きさの程度を示す尺度となる。B-35 の系についても式 (8) を用いて考察する必要がある。CTAB では全てのアルキル基で $-\delta JG(Y-X)$ が正值、B-35 で負値が得られたことから (Table-4)、CTAB では NPOH に比べて NPO^- との疎水性相互作用の程度が大きく、B-35 では逆に NPOH との疎水性相互作用が大きいことを示している。つまりカチオンミセルでは、 NPO^- を静電的にミセルに取り込み、そこでミセルに固定されることから一層、疎水結合が強化されることを示しており、非イオンミセルでは、 NPO^- などのイオンより、むしろ電気的には中性な NPOH を疎水的には取り込みやすいことを意味する。

3.3 Hammett 関係

ミセルに取り込まれた基質の pK_a の変化について、先に述べたように種々の因子が作用するため、単純な置換基効果、いわゆる Hammett 関係が成立するかどうか興味もたれる。

Fig.-3 に *p*-置換-*o*-ニトロフェノールの pK_a と置換基定数 (σ^-)¹²⁾ との関係を図示した。予期されるように、界面活性剤無添加の場合、良好な Hammett 関係が成立 ($\rho = -2.33$) したが、CTAB 添加の場合、Hammett 関係は必ずしも充分なものではなかった。その相関は CTAB 無添加に比較して下方に平行移動している。また置換基として、アルキル、ハロゲン、カルボン酸陰イオンの場合相関からのずれが大きい。これらのことはミセル中では、置換基効果は誘起効果、共鳴効果などの電子的因子だけでなく、先述したように、ミセルの静電相互作用 (pK_a の低下に寄与)、疎水性相互作用 (pK_a の低下に寄与、特にアルキル基で顕著) が明確に存在する

Fig.-3 Hammett plot between pK_a and σ^- .

ことを意味し、これまでの考察を裏付ける。カルボン酸陰イオンの場合のずれについては、 NPOH 自身が陰イオンのため、ミセルと静電相互作用により安定化を受けていることから、 NPO^- のミセルによる安定化が生じたとしても、式 (2) の平衡はさほど影響を受けず、ミセルによる pK_a の低下が著しく小さくなっているためと考えられる。ハロゲン置換基は Hammett 関係からかなり下方に偏在している。この原因については、現在明確にすることはできないが、ハロゲン原子が大きな分極率を有していることから、ミセルの静電場で炭素、ハロゲン原子間の結合が大きく分極し、それが、 NPO^- のより一層の安定化に寄与するのではないかと考えている。これに関する示唆の一つとして、CTAB 添加の系で、ハロゲン置換基の場合、他のものと比較して、大きな λ_{max} の長波長シフト、 ϵ_{max} の増大が認められたこと (Table-1) が挙げられよう。 (昭和53年7月8日受理)

文 献

- 1) J.H. Fendler, E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, N.Y. (1975)
- 2) 浅原照三編 "有機化学反応における溶媒効果" 産業図書 (1970)
- 3a) G.S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 444 (1934)
- b) L.K. J. Tong, M.C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4305 (1957)
- c) P. Mukerjee, K. Branerjee, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3567 (1964)
- 4) A. Katchalski, N. Shavit, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.*, **13**, 69 (1954)
- 5) M.L. Corrin, W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 679 (1947)
- 6) Ref. 1, p. 48
- 7) C.N. Rao, 中川正澄訳, "紫外可視スペクトル" 東京化学同人 (1970)
- 8a) C.A. Bunton, L. Robinson, M.F. Stam, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 121
- b) C.A. Bunton, L. Robinson, *J. Org. Chem.*, **34**, 773 (1969)
- 9) 瀬口和義, 未発表結果
- 10) T.C. Bruice, J. Katzhendler, L.R. Fedor, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1333 (1968)
- 11) G. Nemethy, H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1773 (1962)
- 12) 田部浩三, 竹下常一, "酸塩基触媒" 産業図書 (1966)