非イオン界面活性剤非水溶液におけるイミダゾールの触媒作用

今野紀二郎・井上哲夫・花田常雄・中村顕二・北原文雄

東京理科大学工学部工業化学科（東京都新宿区神楽坂 1-3）

Catalytic Action of Imidazole in Nonaqueous Solutions of Nonionic Surfactants

Kijiro KON-NO, Tetsuo INOUE, Tsuneo HANADA,
Kenji NAKAMURA, and Ayao KITAHARA

Department of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

In order to examine the catalytic action of imidazole in nonaqueous solutions of nonionic surfactants, the pseudo-first-order rate constants (k_{obs}) for the reaction between *p*-nitrophenyl acetate and imidazole in carbon tetrachloride was measured as a function of the concentration of imidazole at fixed molar ratios (0.5, 1.0, 2.0) of imidazole to surfactants. By analyzing of k_{obs} -[Imidazole] profile obtained, the second and third rate constants ($k_{2,m}$ and $k_{3,m}$) for imidazole monomer and the catalytic rate constant (k_A) for imidazole aggregates were obtained. Both $k_{2,m}$ and k_A values increase with the increase in the molar ratio or the oxyethylene chain length of surfactants, but the increase is small for $k_{2,m}$. The catalytic action of imidazole in water solubilized into the imidazole/surfactant/ CCl_4 systems is enhanced with decrease in polarity of the interior of aggregates.

1 緒 言

最近逆ミセル触媒は、酵素反応及び生体膜における輸送現象のモデルとしてばかりでなくエネルギー貯蔵庫として有用であることが認められつつある。現在まで報告された逆ミセル触媒反応に関する研究をその反応系から分類してみると、次の3つのカテゴリー、すなわち (1) アルキルアンモニウムカルボキシラート逆ミセルにみられるようにそれ自身触媒作用を示す反応系^{1)~9)}, (2) Aerosol OT やジアルキルジメチルアンモニウム=ハライドなどのように逆ミセルを触媒担体とする反応系^{10)~14)} (3) 逆ミセルの内部に形成する“Water pool”中における反応系^{14)~17)}にわけることができよう。

特に逆ミセルの触媒担体作用に関する研究は、酵素反応のモデル系として考えられ、多くの酵素分子中に存在するイミダゾールなどを逆ミセル溶液に添加し、その系における触媒反応^{10)~15)}が調べられてきたが、用いられた界面活性剤はどの研究においてもイオン界面活性剤であった。しかし逆ミセルの担体作用が触媒分子と界面活性剤の極性基部との相互作用によって発現することを考えると、イオン界面活性剤逆ミセルの外に極性基部の異なる非イオン界面活性剤を触媒担体として用いる試みもまた興味あるものと考えられる。さらにまた非イオン界

面活性剤を用いて興味あることは、イオン界面活性剤の場合と違って無極性溶媒中で分子溶解する非イオン界面活性剤は水などの極性物質の添加によってミセルを形成する¹⁸⁾ので、触媒分子のモノマー及びミセル状態での反応性を比較することが可能である。そこで本研究では、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤非水溶液にイミダゾールを添加し、イオン界面活性剤溶液の場合¹²⁾と同様に界面活性剤に対するイミダゾールのモル比を一定にした系について、*p*-ニトロフェニルアセタートに対するイミダゾールの触媒作用を調べることにした。

2 実 験

2.1 試料

非イオン界面活性剤として用いたドデシルポリオキシエチレン=エーテルは、それぞれオキシエチレン基数：1,3,5,8（以下それぞれ DP-1,3,5,8 と略記する）をもつ市販品（日本サーファクタント（株）社製）である。これらの界面活性剤はすべて単一のオキシエチレン鎖長をもち、かつ高純度品であるためそのまま用いた。また界面活性剤のオキシエチレン鎖長の効果をみるため、1-ドデカノールをも比較に用いた。この試料は市販一級品を2回蒸留して精製した。触媒及び反応基質として用いたイミダゾール及び *p*-ニトロフェニルアセタート（以

下 PNPA と略記する) はいずれも市販特級品でそのまま用いた。溶媒として用いた四塩化炭素は市販特級品で常法により精製し, Molecular Sieve 4A で充分脱水して用いた。

2.2 反応速度の測定

反応はイミダゾールと界面活性剤またはドデカノールの混合溶液を 0.3~3 dm³ の共せん付き石英セルに採取し, PNPA 溶液を添加したのち, ただちにかきまぜ混合し, 反応によって生成した *p*-ニトロフェノールの濃度の時間変化を島津製作所(株)製紫外可視分光光度計 UV-200 によって測定した。*p*-ニトロフェノールの最大吸収は 319 nm であった。この反応はどの系においても PNPA について擬一次で, その速度定数 (k_{obsd}) を Gugenheim 法¹⁹⁾によって求めた。PNPA の初濃度はすべて $6.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であり, 反応温度は 30°C であった。

2.3 NMR 及び密度測定

NMR スペクトルは, 日立 NMR 分光光度計 R-21 (60 MHz) で測定した。化学シフトは外部基準としての TMS に対して ppm で示した。密度測定は Auton-Poar DM 500 デジタル密度計を用い, 30°C で行った。

3 結果と考察

3.1 イミダゾール/界面活性剤/四塩化炭素系における反応機構

四塩化炭素溶媒及びイオン界面活性剤溶液の無水系及び含水系における PNPA とイミダゾールとの反応は, NMR 測定から無水系ではイミダゾールによるアミン分解であり, 含水系では加水分解であることが知られている¹²⁾。そこで既報¹²⁾の場合と同様に NMR 測定によりイミダゾール/界面活性剤/CCl₄ 系における PNPA の分解

Fig.-1 NMR spectrum in anhydrous PNPA/imidazole/DP-8/CCl₄ systems.

反応の機構を調べた。Fig.-1 にはイミダゾール/DP-8/CCl₄ 無水系で反応開始後, 0.1 と 3 h 経過した時の NMR スペクトルを一例として示した。このスペクトルにおいて反応中に変化する主なシグナルは, Fig.-1 中の (I), (II), (III) である。これらのシグナルは DP-8/CCl₄ 系に PNPA, アセチルイミダゾール及びドデシルアセタートを添加して同定した結果, 2.30 ppm のシグナル (I) は PNPA の -COCH₃, 2.58 ppm の (II) はアセチルイミダゾールの -COCH₃, 2.02 ppm の (III) は C₁₂H₂₅O (CH₂CH₂O)₈COCH₃ であることがわかった。そこで PNPA の分解速度及び生成物アセチルイミダゾール C₁₂H₂₅O (CH₂CH₂O)₈COCH₃ の生成または分解速度を調べるために, それぞれのシグナルの高さの時間変化を測定し, その結果を Fig.-2 に示した。

Fig.-2 The change of peak height of NMR signals with time in anhydrous PNPA/imidazole/DP-8/CCl₄ systems.

Fig.-2 からわかるように, イミダゾール/DP-8/CCl₄ 系に PNPA を添加すると PNPA は急激に分解を始め, 同時にアセチルイミダゾールが生成し, その後 PNPA とともに徐々に分解していくことがわかる。しかし C₁₂H₂₅O (CH₂CH₂O)₈COCH₃ は PNPA の添加と同時に生成せず, しばらくしてから徐々に生成した。このことはイミダゾール/DP-8/CCl₄ 系に PNPA を添加すると同時にアセチルイミダゾールが中間体としてすばやく生成し始め, それが DP-8 と徐々に反応して C₁₂H₂₅O (CH₂CH₂O)₈COCH₃ が生成することを示していると思われる。したがって PNPA の分解反応は式 (1) で示されるような, アセチルイミダゾールを中間体とする界面活性剤の末端ヒドロキシル基へのアセチル転移の逐次一次反応である。

同様な結果はまた 1-ドデカノール溶液または含水界面活性剤溶液においても得られた。

3.2 界面活性剤存在下におけるイミダゾールの触媒作用

ここで用いた界面活性剤または 1-ドデカノールはそれ自身 PNPA の分解反応に対して触媒作用を示さないが、イミダゾールの溶解度を著しく増大させ、同時にその触媒作用をも増大させることがわかった。そこで界面活性剤または 1-ドデカノール存在下におけるイミダゾールの触媒作用を調べるために、イオン界面活性剤の場合¹²⁾と同様に界面活性剤または 1-ドデカノールに対しイミダゾールのモル比を 0.5, 1.0, 2.0 とし、その一定モル比でイミダゾール濃度をかえた時の k_{obsd} の変化を測定した。Fig. 3 には一例としてモル比 (イミダゾール

Fig. 3 The change of k_{obsd} with [Imidazole] in imidazole/surfactants or dodecanol/ CCl_4 systems.

ル/ドデカノールまたは界面活性剤) 1.0 におけるイミダゾール濃度による k_{obsd} の変化を示した。界面活性剤溶液における k_{obsd} は、どのモル比においてもイミダゾール濃度とともに徐々に増加し、高濃度になるにつれて x 軸に凹となり、いわゆる S 字型曲線を示した。しかし 1-ドデカノール溶液ではモル比にかかわらず低濃度領域で直線的に増加しただけで、高濃度では界面活性剤の場合と同様に x 軸に対し凹である曲線を示した。このような S 字型 k_{obsd} 曲線は、ドデシルアンモニウムプロピオナート/ベンゼン系における硫酸 2,4-ジニトロフェニル塩の分解反応²⁰⁾における界面活性剤の cmc 付近で観察されている。

そこで本研究で得られた S 字型曲線はイミダゾール添

加による界面活性剤の会合体形成と関連性があるものと考え、その点を明らかにするために PNPA を含まないイミダゾール/ CCl_4 系における密度測定及び水の溶解度実験を行った。ここで界面活性剤または 1-ドデカノールに対するモル比は一定 (1.0) とした。Fig. 4 に示した

Fig. 4 The plots of density vs. [Imidazole] in imidazole/surfactants or dodecanol/ CCl_4 systems.

密度測定の結果からわかるように、どの系においても密度はイミダゾール濃度が増すにつれて減少したが、ある濃度で屈折点があられた。一方、密度測定をした同じ溶液に一定量の水を添加し、イミダゾール濃度を変化していくと水の溶解度はあるイミダゾール濃度から増し、それ以下では溶液が白濁した。これら密度測定における屈折点及び水の溶解度が増すところのイミダゾール濃度は、Fig. 3 中にみられる k_{obsd} 曲線の変曲点付近に相当した。水の溶解度が増加するということはイミダゾール-界面活性剤または 1-ドデカノール結合体が会合体を形成することを意味する。したがって k_{obsd} の変曲点はその結合体の会合体が形成し始める濃度であると推定することができる。しかしその会合体の大きさを蒸気圧降下法によって算出することを試みたが、会合体が小さいためイミダゾール界面活性剤結合体モノマーと明確に区別することができなかった。したがって Fig. 3 における変曲点以下の k_{obsd} はイミダゾール界面活性剤またはドデカノール結合体のモノマー (以下イミダゾールモノマーと呼ぶ) による値であり、それ以上の k_{obsd} はイミダゾール界面活性剤または 1-ドデカノール結合体の会合体 (以下イミダゾール会合体と呼ぶ) による値であるとみることができる。

変曲点以下の濃度における k_{obsd} は式 (2) で表すこ

$$k_{\text{obsd}} = k_{2, \text{m}} [\text{イミダゾール}] + k_{3, \text{m}} [\text{イミダゾール}]^2 \quad (2)$$

とができるので、Fig-5 に示した $k_{\text{obsd}}/[\text{イミダゾール}]$ と $[\text{イミダゾール}]$ の直線の切片とこの配からそれぞれイミダゾールモノマーによる二次速度定数 $k_{2,m}$ と三次速度定数 $k_{3,m}$ を算出した。一方 1-ドデカノール溶液における $k_{2,m}$ は低濃度領域における直線のこの配から求めた。得られた値はまとめて Table-1 に示した。

Fig.-5 The plots of $k_{obs}/[\text{Imidazole}]$ vs. $[\text{Imidazole}]$ on imidazole monomer.

Table-1 Rate constant parameters in imidazole/nonionic surfactants or dodecanol/ CCl_4 systems at 30°C.

Surfactant	Molar ratio	$k_{2,m}/10^{-2}$ 1)	$k_{3,m}/10^{-2}$ 2)	$k_A/10^{-2}$ 3)	$k_{AE}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
1-Dodecanol	0.5	0.95	—	0.57	0.77
	1.0	1.30	—	0.79	0.64
	2.0	1.50	—	2.03	1.11
DP-1	1.0	1.30	7.0	1.67	0.95
DP-3	1.0	1.33	11.0	2.27	1.02
DP-5	1.0	1.47	17.0	2.86	1.23
DP-8	0.5	1.37	14.0	2.00	0.95
	1.0	1.57	17.0	3.81	1.41
	2.0	1.78	17.5	5.99	1.82

1) : $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$$2) : \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$3) : s^{-1}$$

一方、変曲点以上の k_{obsd} は **Fig. 3** から、近似的に式 (3) のスキームによって導かれる Michaelis-Menten の式 (4) にしたがうと考えられる。

ここでAはイミダゾール会合体, E; エステル (PN=PA), AE; イミダゾール会合体とエステルの Complex, P; 生成物, k_0 ; 純溶媒中における反応速度定数, k_A ; イミダゾール会合体の反応速度定数, K_{AE} ; イミダゾール会合体とエステルとの Complex の平衡定数を示す。式 (3) から

$$k_{\text{obsd}} = \frac{k_0 + k_A K_{AE} \{C_s - \text{cmc}\} / n}{1 + K_{AE} \{(C_s - \text{cmc}) / n\}} \quad (4)$$

ここで C_s はイミダゾール濃度, cmc はイミダゾール会合体の形成濃度, n はイミダゾール会合体の会合数を示す。式(4)において, cmc を密度測定における屈折点から見積ったにしても, n は前に述べたように小さく測定しにくい。したがって会合体濃度 $(C_s - cmc)/n$ を算出することができないばかりか, cmc 以上でイミダゾールモノマーの濃度が一定であると仮定することができないため, ここでは既報³⁾ のように変曲点 (**Fig.-3**) 以上の k_{obsd} に対し cmc での k_{obsd} , cmc の補正をすることができない。

そこで本研究では $(C_s - \text{cmc})/n$ の代わりに C_s を用い、 $k_0 = 0^{3)}$ として式 (4) を変形し、式 (5) を得た。

$$\frac{1}{k_{\text{obsd}}} = \frac{1}{k_A K_{\text{AF}} C_s} + \frac{1}{k_A} \quad (5)$$

Fig.-6 に $1/k_{\text{obsd}}$ と $1/C_s$ をプロットし、得られた直線の切片とこう配からそれぞれ k_A 及び K_{AE} を算出し、それらの値を **Table-1** に示した。

Fig.-6 The plots of $1/k_{\text{obsd}}$ vs. $1/[\text{Imidazole}]$ on imidazole aggregates.

最初にイミダゾールモノマーによる速度定数 $k_{2,m}$, $k_{3,m}$ についてみると, $k_{2,m}$ 値は 1-ドデカノール及び DP-8 溶液でモル比とともに増大したが, 界面活性剤のオキシエチレン鎖長による効果 (モル比:1.0) はわずかに増大する傾向を示すだけであった。 $k_{3,m}$ は 1-ドデカノール溶液では得られなかったが, モル比またはオキシエチレン鎖長の増加により飽和する傾向を示した。一方, イミダゾール会合体による k_A は $k_{2,m}$ と同様にモル比及びオキシエチレン鎖長とともに増大し, その効果はモノマーの場合よりも大きかった。また K_{AE} 値もオキシエチレン鎖長とともに増加した。特にオキシエチレン鎖長による効果 (モル比:1.0) については, k_A に対しオキシエチレン基数をプロットしてみると直線関係が得られ, そのこう配から単位オキシエチレン基あたりの k_A の増加率が求められ, その値は $0.31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。ここで $k_{2,m}$ に対しオキシエチレン鎖長効果がわずかしみられないのは, モノマー状態にあるほとんどのイミダゾール分子が1-ドデカノールまたは界面活性剤の末端ヒドロキシル基と相互作用し, オキシエチレン基とはほとんど相互作用しないことを示唆している。しかしイミダゾール濃度が増すにつれてイミダゾールと界面活性剤の間に会合体が形成してくると, イミダゾール分子はヒドロキシル基との他にオキシエチレン基とも相互作用するようになるので速度定数のオキシエチレン鎖長効果が表れるようになったものと考えられる。ここで界面活性剤と同様に 1-ドデカノール溶液において k_A が算出できたのは, ドデカノールのヒドロキシル基と相互作用するイミダゾール分子がさらに他のイミダゾール分子と相互作用し会合体を形成することによるものと考えられる。

3.3 可溶化水中におけるイミダゾールの触媒作用

本研究で用いた界面活性剤のうち, DP-8 がもっとも水の可溶化能が大きいので, その溶液におけるイミダゾールの触媒作用に及ぼす水の効果について調べた。**Fig.-7** にはモル比 (イミダゾール/DP-8) が 0.5, 1.0, 2.0 の界面活性剤溶液における k_{obsd} の水濃度による変化を示した。**Fig.-7** から明らかなように, どのモル比においても k_{obsd} は水濃度とともに増加し, ある濃度以上で飽和値に達した。同様な k_{obsd} 曲線はまた D_2O 添加においてもみられた。このように k_{obsd} が水の高濃度領域で飽和値を示す反応は, すでに O'Connor ら²¹⁾ によるアルキルアンモニウムカルボキシラートのベンゼン溶液における bis (oxalato) diaquochromate (Ⅲ) のトランス-シス異性化反応において観察されている。そこで O'Connor らと同様に k_{obsd} の飽和値 (それぞれを $k_{\text{obsd}}^{\text{H}_2\text{O}}$ または $k_{\text{obsd}}^{\text{D}_2\text{O}}$ とする) から水の同位体効果について調べた結果, $k_{\text{obsd}}^{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{obsd}}^{\text{D}_2\text{O}}$ はモル比が 0.5 のとき 1.6, 1.0 で 1.3, 2.0 で 1.2 となった。このことか

Fig.-7 The change of k_{obsd} w. $[\text{H}_2\text{O or D}_2\text{O}]$ in imidazole/DP-8/ CCl_4 systems.

らイミダゾールはモル比にかかわらず求核触媒として作用することがわかった。1-ピリジンオキシドの最大吸収波長は環境の極性の大きさによって変化する。これを利用して環境の極性を評価することができる^{4), 15)}。そこで同じ溶液にピリジン 1-オキシドを添加し, UV 測定よりその吸収波長を測定し可溶化水の極性の大きさの評価を試みた。その結果 1-ピリジンオキシドの波長の値は k_{obsd} の場合と同様にある水濃度から飽和値を示した。そこでその波長の飽和値と **Fig.-7** で得られた $k_{\text{obsd}}^{\text{H}_2\text{O}}$ との関係を調べるために, **Fig.-8** にそれぞれの値をモル比に対してプロットしたところ, いずれの値もモル比と直線関係にあった。すなわちモル比の増大とともに可溶化水の極性は減少し, 逆に $k_{\text{obsd}}^{\text{H}_2\text{O}}$ は増大した。したがって可溶化水中におけるイミダゾールの触媒作用は, 可溶化水の極性が減少するとともに増大するものと考えら

Fig.-8 The relationship between polarity of water solubilized and $k_{\text{obsd}}^{\text{H}_2\text{O}}$ in imidazole/DP-8/ CCl_4 systems.

れる。このように可溶化水の極性が減少するとともに反応速度定数が増大するという事実は、Senō ら⁴⁾によるドデシルアンモニウムプロピオンート逆ミセルによるアデノシン-5'-トリホスファートの加水分解反応において観察されている。

第 17 回油化学討論会・油化学研究発表会にて一部発表。

(昭和 55 年 2 月 28 日受理)

文 献

- 1) J.H. Fendler, E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975) p. 339
- 2) K.Kon-no, K. Miyazawa, A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2955 (1975)
- 3) 今野紀二郎, 松山隆夫, 水野浩之, 北原文雄, 日化, **1975**, 1857
- 4) M. Senō, S. Shiraishi, K. Arai, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3678 (1975)
- 5) K.J. Mollett, C.J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5910 (1978)
- 6) A. Kitahara, K. Kon-no, "Micellization, Solubilization and Macroemulsions" vol. 2 ed. by K.L. Mittal, Plenum Press, New York (1977) p. 675
- 7) T.D. Lomax, C.J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5910 (1978)
- 8) H. Kondo, K. Fujiki, J. Sumanoto, *J. Org. Chem.*, **43**, 3584 (1978)
- 9) 今野紀二郎, 永延弘道, 北原文雄, 油化学, **29**, 517 (1980)
- 10) O.A. ElSeoud, A. Martins, L.P. Barber, M.J. da Silva, V. Aldrigue, *J. Chem. Soc. Perkin II.*, **1977**, 1674
- 11) U. Tonellato, *J. Chem. Soc. Perkin II.*, **1979**, 307
- 12) K. Kon-no, A. Kitahara, M. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3165 (1978)
- 13) K.Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 477 (1978)
- 14) 今野紀二郎, 勝田正美, 中村顕二, 森 貞光, 北原文雄, 日化, **1980**, 435
- 15) F.M. Menger, J.A. Donohue, R.F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 286 (1973)
- 16) K. Martinek, A.V. Levashov, N.L. Klyachko, O.V. Berezin, *Dok. Akad. Nauk USSR*, Engl. Ed., **236**, 951 (1978)
- 17) F.M. Menger, K. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6731 (1979)
- 18) A. Kitahara, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2788 (1965)
- 19) E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926)
- 20) C.J. O'Connor, E.J. Fendler, J.H. Fendler, *J. Org. Chem.*, **38**, 3371 (1973)
- 21) C.J. O'Connor, E.J. Fendler, J.H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 600 (1973)