報 文

カチオン界面活性剤非水溶液における
脂肪酸エステルのアミノリシス

今野紀二郎・藤野 寛一・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)

Aminolysis of Carboxylic Esters by Cationic
Surfactants in Apolar Solvents

Kijiro KON-NO, Kanichi FUJINO, and Ayao KITAHARA

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

Aminolysis of *p*-nitrophenyl acetate (PNPA), *p*-nitrophenyl laurate (PNPL), phenyl acetate (PA), methyl acetylsalicylate (AMS), and ethyl benzoate (EB) catalyzed by dodecylammonium propionate (DAP) and monoethanolammonium dodecanoate (EAD) was studied in various apolar solvents. The dependence of pseud-first order rate constants (k_{obs}) on the concentration of surfactants in the micellar systems differed markedly by the combination of the kinds of esters and the surfactants, while all k_{obs} increased linearly up to the cmc of surfactants in particular slopes. The extent of rate-enhancement was order of PNPA $\gg$ PNPL $\gg$ PA $\approx$ AMS $\gg$ EB in DAP/cyclohexane systems and of heptane $\gg$ cyclohexane $\gg$ benzene in PNPA/DAP systems. Further, the thermodynamic quantities of activation in both the monomer and micellar systems were evaluated from the temperature dependence of the rate constants. Remarkable decrease in the entropy of activation was observed and the results were compared with that in the hydrolysis of PNPA by aqueous micellar catalyst or that in the deacetylation of acetyl-enzyme(α -chymotrypsine) by α -chymotrypsine.

1 結 言

従来界面活性剤非水溶液の物性研究に用いられてきた界面活性剤のうちでアルキルアンモニウム=カルボキシラートは、極性基に酸、塩基を有し、それ自身触媒作用を示す機能性界面活性剤である。そのためこの種の界面活性剤による触媒反応に関する研究は、Fendler 一派をはじめ多くの研究者によって広く行われてきた。それらの報告のうちで、特に脂肪酸 *p*-ニトロフェニル=エステルの分解反応については、無水系及び含水系における反応機構^{1,2)}、界面活性剤濃度依存性³⁾、多官能基界面活性剤の効果³⁾、溶媒効果^{3),4)}、添加水の効果³⁾、極性物質の添加効果^{1),4),5)}などが界面活性剤の触媒作用の立場から研究されてきた。しかしエステルの種類を変えた研究については、O'Conner らによる 2,4-ジニトロフェニル=スルファートの加水分解⁶⁾以外はみられない。

本研究では、現在までに多くの反応に対して用いられてきたアルキルアンモニウム=カルボキシラートを界面活性剤として選び、その触媒作用を従来用いられてきた *p*-ニトロフェニル=エステルも含めそれ以外の脂肪酸エ

ステルのアミノリシスについて調べることにした。そしてさらに逆ミセル触媒と酵素触媒との類似性を調べるためにアミノリシスの温度依存性を測定して、得られる熱力学的諸量から界面活性剤の触媒作用を検討することにした。

2 実 験

2.1 試料

本研究で用いた界面活性剤は、ドデシルアミンのプロピオン酸塩 (以下 DAP と略記する) 及びモノエタノールアミンのドデカン酸塩 (以下 EAD と略記する) の 2 種類である。これらはすべて既報の方法⁷⁾によって調製し、精製して用いた。反応基質は市販の酢酸 *p*-ニトロフェニル (以下 PNPA と略記する)、ドデカン酸 *p*-ニトロフェニル (以下 PNPL と略記する)、酢酸フェニル (以下 PA と略記する)、アセチルサリチル酸メチル (以下 ASM と略記する)、安息香酸エチル (以下 EB と略記する) の 5 種類でとくに精製せずにそのまま用いた。溶媒は市販特級品のベンゼン、シクロヘキサン、ヘプタンですべて常法により精製し、Molecular Sieve 4

Aで脱水して用いた。

2.2 反応速度の測定

界面活性剤溶液におけるそれぞれのエステルの分解反応は、既報の方法⁹⁾と同じようにして行った。反応速度は反応基質が PNPA, PNPL, 及び PA の場合、反応によって生成する *p*-ニトロフェノール及びフェノールの濃度の時間変化を、ASM, EB では反応によって減少するそれら自身の濃度の時間変化を島津製作所(株)社製紫外分光光度計 UV-200 を用いて測定し、エステルのアミノリシスに対する擬一次速度定数(以下 k_{obs} と略記する)を Guggenheim 法¹⁰⁾によって求めた。測定した最大吸収波長は 275~308 nm の範囲内にあった。エステルの初濃度はすべて $6.65 \times 10^{-3} \text{ M}$ で、測定は 30°C, 40°C 及び 50°C で行った。

2.3 臨界ミセル濃度及びミセル量の測定

界面活性剤の臨界ミセル濃度(以下 cmc と略記する)及びミセル量の測定は、既報⁹⁾と同様に日立-Perkin-Elmer 社製分子量測定装置 115 型を用いて行った。測定は 30°C, 40°C 及び 50°C で行った。

3 結果と考察

無水溶液系における DAP による PNPA の分解反応は、DAP によるアミノリシスである⁹⁾ことが知られている。したがって本研究で用いた DAP 以外の EAD は極性基に DAP と同じアンモニウム基を有することから、ここで用いた界面活性剤によるそれぞれのエステルの分解反応はアミノリシスであると考えられる。

ここで用いたエステルのうち、PA, ASM 及び PNPL のアミノリシスは、DAP のシクロヘキサン溶液で、測定温度が 30°C 及び 40°C であっても、その反応速度が遅く cmc 以下で k_{obs} 値を正確に測定することが困難であったので、この基質についての測定は 50°C で行った。しかし PNPA/DAP/ベンゼン、シクロヘキサン、ヘプタン及び PNPA/EAD/ベンゼンの反応系では、界面活性剤の cmc 値及び反応速度も大きいため、 k_{obs} の測定は cmc 以下でも充分可能であった。したがってこれらの系についてのみ k_{obs} の測定は、30°C, 40°C 及び 50°C で行った。

3.1 k_{obs} -界面活性剤濃度曲線

Fig.-1 には一例として、測定温度 40°C における PNPA/DAP/ベンゼン、シクロヘキサン、ヘプタン及び PNPA/EAD/ベンゼンの反応系で得られた k_{obs} の界面活性剤濃度による変化を示した。同様な曲線はまた 30°C 及び 50°C でも得られた。Fig.-1 にみられるように、どの反応系においても k_{obs} は cmc まで界面活性剤濃度とともに直線的に増加したが、その後の変化は反応系によって相違がみられた。そこで cmc 以下及び以上における k_{obs} の変化を別々に分けて解析し、界面活性剤

Fig.-1 Plots of k_{obs} vs. [Surfactant] in various solvents at 40°C.

モノマー及びミセルによる反応速度定数を算出することにした。

cmc までの低濃度領域で得られた k_{obs} 値は、どの反応系においても界面活性剤濃度とともに直線的に増加し、その変化は速度論的に式(1)で表すことができる。

$$k_{obs} = k_{s,m} [\text{界面活性剤モノマー}] \quad (1)$$

したがって、その直線のこう配から 30°C, 40°C 及び 50°C における界面活性剤モノマーによる速度定数, $k_{s,m}$, を算出した。

一方, cmc 以上では, k_{obs} の界面活性剤濃度曲線の解析からは直接ミセルによる速度定数を求めることができない。そこで k_{obs} については、既報⁹⁾の場合と同様に cmc 以上で界面活性剤モノマー濃度が一定であると仮定し, cmc 以上で得られた k_{obs} の値から cmc における k_{obs} 値(以下 $k_{obs,cmc}$ と略記する)を差し引いて補正し, 他方界面活性剤濃度についてはミセル濃度, すなわち $(C_D - cmc)/n$ に換算して, $k_{obs} - k_{obs,cmc}$ のミセル濃度曲線を解析し, ミセルによる反応速度定数を算出することにした。

PNPA/DAP/ベンゼン系では, $k_{obs} - k_{obs,cmc}$ 値はミセル濃度とともに増加したのち, 高濃度領域で飽和に達する傾向を示した。したがって, この曲線は近似的に式(2)で示される Michaelis-Menten の式で表すことができる。

$$\frac{k_{obs} - k_{obs,cmc}}{k_o + k_M K_{ME} \{(C_D - cmc)/n\}} = \frac{1}{1 + K_{ME} \{(C_D - cmc)/n\}} \quad (2)$$

式(2)において, 純溶媒中での PNPA の分解速度定数, k_o , は測定した結果非常に小さかったので零とし, 式(2)を変形して式(3)で書き表すことができる。

$$\frac{1}{k_{obs} - k_{obs,cmc}} = \frac{1}{k_M K_{ME} \{(C_D - cmc)/n\}} + \frac{1}{k_M} \quad (3)$$

注) C_D は界面活性剤濃度, n はミセルの会合数を示す。

Fig. 2 Plots of $1/(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}})$ vs. $n/(C_D - \text{cmc})$ in PNPA/DAP/benzene systems.

ここで K_{ME} は PNPA とミセルの complex の平衡定数で, k_{M} はその complex の反応速度定数である。

式 (3) の $1/(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}})$ に対する $n/(C_D - \text{cmc})$ のプロットは Fig. 2 に示すように直線となり, その切片とこう配とから k_{M} と K_{ME} を求めることができた。

PNPA/EAD/ベンゼン系では, $k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}}$ 値はミセル濃度に依存しないで一定値を示した。この一定値は式 (2) の k_{M} に相当する。したがって EAD 逆ミセルによる k_{M} 値は, $k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}}$ の飽和値として求めた。

一方, PNPA/DAP/シクロヘキサン及びヘプタン系では, $k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}}$ 値のミセル濃度による変化は二次曲線の式 (4) で表すことができる。

$$k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}} = k_{2,\text{M}} [\text{ミセル}] + k_{3,\text{M}} [\text{ミセル}]^2 \quad (4)$$

Fig. 3 Plots of $(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}})/[\text{Micelle}]$ vs. $[\text{Micelle}]$ in PNPA/DAP/cyclohexane systems.

Fig. 3 には, 代表例として PNPA/DAP/シクロヘキサン系における $[\text{ミセル}]$ に対する $(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}})/[\text{ミセル}]$ のプロットを示した。得られた直線の切片とこう配とから, ミセルによる速度定数, $k_{2,\text{M}}$ と $k_{3,\text{M}}$, を算出することができるが, ここではモノマーによる $k_{2,\text{m}}$ とを比較する意味で $k_{2,\text{M}}$ だけを求めた。以上 $k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}}$ のミセル濃度曲線を解析して得られたそれぞれの反応系での速度の値と界面活性剤の cmc 及び n の値を一括にして Table-1 に示した。

Table-1 から DAP による PNPA のアミノリシスの二次速度定数をモノマーとミセル間で比較してみると, シクロヘキサン及びヘプタン溶液ではどの温度でも前者の方が後者より大きいことがわかる。DAP 及び EAD のベンゼン溶液では得られた $k_{2,\text{m}}$ と k_{M} との単

Table-1 cmc, n , and rate constant parameters for PNPA in various temperatures.

Surfactant	Solvent	Temp. (°C)	cmc/10 ⁻³	n	Monomer	Micelle		
					$k_{2,\text{m}}/10^{-2}$	$k_{2,\text{M}}/10^{-2}$	$k_{\text{M}}/10^{-3}$	K_{ME}
DAP	C ₆ H ₆	30	4.5	3.4	6.80		2.36	37
		40	6.8	3.2	11.7		4.79	32
		50	8.4	3.0	18.7		9.17	28
DAP	c-C ₆ H ₁₂	30	1.2	3.8	23.0	16.7		
		40	3.0	3.6	31.3	28.5		
		50	4.5	3.1	44.9	40.7		
DAP	C ₇ H ₁₆	35	2.5	4.0	28.5	27.5		
		40	2.5	3.7	33.3	33.0		
		50	5.0	3.4	43.7	48.5		
EAD	C ₆ H ₆	30	2.4	2.9	—		0.0045	93
		40	5.0	2.8	2.5		0.091	54
		50	6.7	2.7	3.7		0.26	25

Units: cmc, M $k_{\text{M}}, \text{s}^{-1}$
 $k_{2,\text{m}}, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ K_{ME}, M
 $k_{2,\text{M}}, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

位が違うため直接比較することができないが、Fig.-1 から k_{obs} 値が cmc 以上の高濃度領域で飽和になる傾向を示すことから、ベンゼン溶液でもモノマーの方がミセルよりも反応速度は大きいことが予想される。このように DAP 及び EAD の触媒作用がミセル形成によって減少するという事は、この系でのアミノリシスが二分子の界面活性剤のアモニウム基とエステル間のプロトン移動によって引き起こされる¹⁾ということから考えると、おそらくミセル形成によってアモニウム基同士が水素結合し、そのためプロトン移動が抑制されることによるものと考えられる。

一方、DAP による PNPA の反応速度の溶媒依存性は、Table-1 からモノマー及びミセルともにヘプタン>シクロヘキサン>ベンゼンであることがわかる。ここでヘプタン溶液でもっとも大きな反応速度定数が得られたのは、Table-1 の n の溶媒依存性からわかるように、ヘプタンによる PNPA 及び DAP の溶媒和が小さいため、PNPA とモノマー及びミセル間の相互作用が他の溶媒より大きいためであるものと考えられる。

3.2 反応基質の種類による反応速度の違い

Fig.-4 には、DAP のシクロヘキサン溶液における PNPA, PNPL, PA 及び ASM のアミノリシスの k_{obs} の界面活性剤濃度依存性を 50°C で測定した結果を示した。ここで EB は測定した界面活性剤濃度範囲内 (0~0.1 M) では反応しなかった。Fig.-4 からわかるように、PA, ASM 及び PNPL のどの基質においても k_{obs} 値は cmc まで直線的に増加したが、cmc 以上では PNPL と ASM とは界面活性剤濃度とともに直線的に増加し、PA は PNPA/DAP/ベンゼン系でみられたように界面活性剤濃度とともに飽和に達する傾向を示した。

そこで、ここで得られた k_{obs} の界面活性剤濃度依存性の解析は、前述の場合と同様に cmc 以下と以上に分けて行った。すなわち、cmc 以下の場合については前述の式 (1) から解析し、それぞれの基質に対する DAP

モノマーの $k_{2,m}$ を算出した。また PA については前述の式 (3) を用い、 $1/(k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}})$ に対する $n/(C_D - \text{cmc})$ のプロットの示す直線の切片とこう配から k_M と K_{ME} 値を算出した。一方、PNPL 及び ASM については、 $k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}}$ 値が測定濃度範囲内でミセル濃度とともに直線的に増加したことから、速度論的に式 (5) で表すことができる。

$$k_{\text{obs}} - k_{\text{obs,cmc}} = k_{2,M} [\text{ミセル}] \quad (5)$$

したがって、その直線のこう配から、ミセルによる速度定数、 $k_{2,m}$ 、を算出した。以上それぞれの基質に対して得られた反応速度定数を Table-2 に示した。

Table-2 Rate constant parameters for aminolysis of esters by dodecylammonium propionate in cyclohexane at 50°C.

Ester	Monomer	Micelle		
	$k_{2,m}/10^{-2}$	$k_{2,M}/10^{-2}$	$k_M/10^{-3}$	K_{ME}
PNPA	44.9	40.7		
PNPL	12.1	7.24		
ASM	6.00	2.12		
PA	6.00		0.135	25
EB	No reaction			

Unit: $k_{2,m}, M^{-1} \cdot s^{-1}$ $k_{2,M}, M^{-1} \cdot s^{-1}$
 k_M, s^{-1} K_{ME}, M

Table-2 及び Fig.-4 から、反応基質の違いによる反応速度の大きさは、DAP モノマー及びミセルの両方に対し PNPA ≫ PNPL > ASM ≈ PA ≫ EB となった。ここで同族体である PNPA, PNPL 及び PA の三者間の比較から、DAP の触媒作用はエステルのアルキル基鎖長、電子吸引基であるニトロ基に大きく依存することがわかる。ここでアルキル基鎖長の短い PNPA の方が鎖長の長い PNPL よりも $k_{2,m}$ 及び $k_{2,M}$ が大きい値を示したのは、アルキル基鎖長が長いほど溶媒和も大きくなり、それだけ界面活性剤の極性基部との相互作用が減るためと考えられる。またこの効果はアルキル基の誘起効果によっても説明されよう。また ASM 分子中にはエステル基として $-\text{COOCH}_3$ と $-\text{OCOCH}_3$ があるが、EB が反応しないことから後者のエステル基のみが反応することがわかった。

3.3 反応の熱力学的諸量

Table-1 に示した反応速度定数、 $k_{2,m}$ 、 $k_{2,M}$ 及び k_M の対数に対し $1/T$ をプロットし、得られた直線のこう配から活性化エネルギー、 E_A 、を求めた。そしてさらに活性化エントロピー、 $\Delta S^\ddagger$ 、活性化エンタルピー、 $\Delta H^\ddagger$ 、及び活性化自由エネルギー、 $\Delta G^\ddagger$ 、をそれぞれ式 (6)、(7)、及び (8) から算出した。

反応速度定数 =

$$k_e \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad (6)$$

Fig.-4 Plots of k_{obs} vs. [Dodecylammonium propionate] in cyclohexane at 50°C.

Table-3 Thermodynamic parameters for aminolysis of PNPA by monomers and micelles.

Surfactant	Solvent	Monomer				Micelle			
		E_A	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	E_A	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*
DAP	C ₆ H ₆	9.46	19.1	8.84	-32.7	12.8	20.9	12.1	-28.3
DAP	c-C ₆ H ₁₂	6.24	18.4	5.64	-40.9	8.42	18.5	7.80	-34.3
DAP	C ₇ H ₁₆	5.56	18.4	4.93	-43.0	7.50	18.4	6.88	-36.8
EAD	C ₆ H ₆	—	—	—	—	16.6	23.3	15.9	-23.8
R ₁₈ (CH ₃) ₄ NBr α -Chymotrypsine*)	H ₂ O	—	—	—	—	11 $\pm$ 1	14.8 20.4	9.7	-14 $\pm$ 4 -35.9

Units: E_A ; kcal·mol⁻¹ ΔH^* ; kcal·mol⁻¹ ΔG^* ; kcal·mol⁻¹ ΔS^* ; e.u.*): Substrate; Acetyl-Enzyme (α -Chymotrypsine)

$$E_A = \Delta H^* + RT \quad (7)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (8)$$

ここで κ_e は透過係数 (1 と近似する), k はボルツマン定数, h はプランク定数である。得られた値を Table-3 に示した。また比較のために, 水溶液系におけるヘキサデシルトリメチルアンモニウム=プロミド (以下 CTAB と略記する) のミセル触媒反応¹⁰⁾ 及び α -キモトリプシンの触媒反応¹¹⁾ で得られた熱力学的諸量をも示した。

最初に E_A 値を DAP モノマーと逆ミセル間で比較してみると, 反応速度定数の大きさから予想されるように, どの溶媒においてもモノマーの方がミセルの場合よりも小さく, また溶媒依存もベンゼン>シクロヘキサン>ヘプタンの順となることがわかった。また E_A 値をミセル系について比較してみると, DAP, EAD/ベンゼン系より CTAB/水系の方が小さく, DAP/シクロヘキサン及びヘプタン系とでは水系の方が大きいことがわかった。

一方, ΔH^* 及び ΔS^* について比較してみると, どちらの値も DAP 逆ミセル系の方が CTAB 正常ミセル系のそれよりも低いことがわかる。ここで非水溶液系において ΔH^* が低い値を示したことは, 水溶液系の場合と違って非水溶液系では触媒である界面活性剤自身が媒質中で解離せずイオン対として存在する⁷⁾ ため, たとえイオン性の反応中間体が生成¹⁾ しても, そこから生成物を脱離するに要するエネルギーがイオン性の四面体型中間体を経て生成物を脱離する¹²⁾ 水溶液系の場合よりも少なくてすむためと考えられる。他方 DAP 逆ミセル系での ΔS^* 値が CTAB 正常ミセル系よりも低下していることは, Fendler ら¹³⁾ が指摘したように逆ミセルによる PNPA の取り込みが CTAB 正常ミセルでみられるようなミセル表面近傍への疎水結合ではなく, ミセル内部に強く取り込まれるため, ミセルと PNPA との Complex の運動の自由度が遷移状態でより大きく制限される結果によるものであろう。このことは, 溶媒として用いたベンゼン, シクロヘキサン, ヘプタン間で, DAP

及び PNPA に対する溶媒和が最も小さいヘプタン中で最も低い ΔS^* 値を示したことからも明らかである。

また Table-3 から ΔG^* 値に対する ΔH^* 及び ΔS^* の寄与は, モノマー及びミセルのいずれについても前者より後者の方が大きく, ここで用いた界面活性剤の触媒反応は主としてエントロピー効果による反応とみることができる。このように ΔG^* 値に対する ΔS^* 値の寄与が大きいことは, 多くの酵素反応においてみられるが, Table-3 に示したアセチル-酵素 (α -キモトリプシン) の脱アセチル化反応の熱力学的諸量が本研究における反応系と同程度の値を示すことは興味ある事実である。このことから, 逆ミセルによる反応基質の取り込みという点からみると, その触媒反応は酵素反応のモデルとして適した反応系の 1 つであると言える。

(昭和 55 年 9 月 13 日受理)

文 献

- 1) O.A. El Seoud, A. Martins, L.P. Barbur, M.J. da Silva, V. Aldridge, *J.C.S. Perkin II*, **1977**, 1674
- 2) H. Kondo, J. Shinamoto, *J. Org. Chem.*, **43**, 3584 (1978)
- 3) 今野紀二郎, 松山隆夫, 水野浩之, 北原文雄, 日化, **1975**, 1857
- 4) 今野紀二郎, 永延弘道, 北原文雄, 油化学, **29**, 517(1980)
- 5) A. Kitahara, K. Kon-no, "Micellization, Solubilization, and Microemulsion" ed. by K.L. Mittal, Vol. II, Plenum Press, New York (1977) p. 675
- 6) C.J. O'Connor, E.J. Fendler, J.H. Fendler, *J. Org. Chem.*, **38**, 3371 (1973)
- 7) A. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 234 (1955); *ibid.*, **30**, 586 (1957)
- 8) E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926)
- 9) K. Kon-no, T. Jin-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, 383 (1974)
- 10) G. Meyer, *C.A. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1599 (1973)
- 11) M.L. Bender, F.J. Kézdy, C.R. Gunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3714 (1964)
- 12) J.H. Fendler, E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular System" Academic Press (1975) p. 104