報 文

モノドデシルホスフェートの加水分解反応¹⁾

黒崎 富裕*・古垣 久和**

* 花王(株) 基礎科学研究室 (〒640 和歌山市湊 1334)

** 花王(株) 和歌山研究所 (〒640 和歌山市湊 1334)

Hydrolysis of Monododecyl Phosphate

Tomihiko KUROSAKI* and Hisakazu FURUGAKI**

* Basic Research Laboratory, KAO Corporation (1334 Minato, Wakayama-shi 〒640)

** Wakayama Research Laboratories, KAO Corporation (1334 Minato, Wakayama-shi 〒640)

The hydrolysis of monododecyl phosphate (C_{12} -MAP) Na and K salts at various degrees of neutralization (DN) in 5.0 wt% aqueous solution was studied by analysis of dodecyl alcohol formed by hydrolysis of C_{12} -MAP. The hydrolysis rate followed a first-order kinetics and the rate constants (k_{obs}) showed Λ -shape dependence on DN (Fig.-2) and the maximum k_{obs} were found at DN=1.08. The extrapolated k_{obs} at DN=0.18 was zero. Under highly alkaline conditions (at DN=4.0) hydrolysis did not occur. In the pH-DN profile in aqueous solution, there were three equivalent points at DN=0.5, 1.0 and 2.0, indicating MAP to have three dissociation equilibria (Scheme-3, $pK_1=2.45$, $pK_2=5.60$, $pK_3=7.80$) including bimolecular aggregates (A_0 , A_1). The Arrhenius activation energy was $E_a=29.7$ kcal/mol and did not depend on DN. This value is essentially the same as that for monomethyl phosphate ($E_a=30.6$ kcal/mol).

A possible hydrolysis mechanism is proposed and discussed based on the obtained results.

1 緒 言

モノ長鎖アルキルホスフェート (MAP) は、低皮膚刺激性界面活性剤として最近になり皮膚洗浄基剤^{2), 3)}, 化粧品用乳化剤^{4), 5)}等として利用されており、今後ますますその応用分野が広がるものと考えられる。

しかし、その化学反応的性質に関する研究は少ない。本報で述べるアルキルホスフェートの加水分解反応に関しても、低級アルキル(特にメチル)誘導体に関してはかなり詳細な研究がなされている^{6)~9)}。しかし、界面活性性を有する長鎖アルキル誘導体に関しては、中垣ら¹⁰⁾によりモノドデシルホスフェートの NaOH 強アルカリ性条件下で検討されているが、実用上重要な弱酸性から弱アルカリ性領域での研究はない。

筆者らは、洗浄基剤として特に重要なモノドデシルホスフェート (C_{12} -MAP) の Na 塩及び K 塩の弱酸性から強アルカリ性領域での加水分解反応を詳細に検討した。

2 実 験

2.1 試 料

モノドデシルホスフェート (C_{12} -MAP) の合成²⁾ : ドデシルアルコール (C_{12} -ROH, 花王製, カルコール 20 : OHV=298.0) に等モルの塩化ホスホリルを氷冷しながら減圧下徐々に滴下した。室温にてさらに 5 h 反応後、大過剰の水で加水分解した。エチルエーテル抽出物として得られた粗生成物を、ヘキサンで再結晶することにより精製した。得られた精製 C_{12} -MAP の酸価を自動滴定装置 (Metrom Herisau 社製 Potentiograph E-536, Dosimat E-575, 複合ガラス電極 EA-120) で測定した。

酸 価 : $AV_1=211.2$, $AV_2=424.1$

(計算値 : $AV_1=210.7$, $AV_2=421.4$)

分子 量 : 265.7 (AV_1 より計算)

2.2 加水分解

2.2.1 分析法 (生成 C_{12} -ROH の石油エーテルによる抽出分析)

C_{12} -MAP の加水分解反応を追跡する分析法としては、種々の方法が考えられる。本報では、簡便で精度の良い分析法として、加水分解により生成する C_{12} -ROH を石油エーテルで抽出する方法 (石油エーテル抽出法) につき検討した。

(石油エーテル抽出法分析操作)

試料をエタノール 50 mL, 1 N-KOH 50 mL に溶解, 500 mL 分液漏斗に定量的に移し, 石油エーテル 100 mL ずつで 3 回抽出した。石油エーテル層を合わせ, イオン交換水 100 mL ずつで, 3 回水洗した。石油エーテル層を Na_2SO_4 で乾燥の後, 石油エーテルを留去し, 恒量に達するまで室温で減圧(約 30 mmHg)下乾燥後, 石油エーテル抽出物の重量を精ひょうした。

2.2.2 試料液の調整

種々の中和度 (DN)^{注1)} の Na 塩及び K 塩の試料液は, C_{12} -MAP に設定 DN に相当する 1 N-NaOH または 1 N-KOH を加えた後, C_{12} -MAP として 5.00wt% (0.188 M) の濃度になるようにイオン交換水を加え, 充分混合中和することにより調整した。

2.2.3.1 酸性～弱アルカリ性条件での加水分解反応

1 m の空冷管を付けた 300 mL のなす型フラスコに試料溶液を入れ, 設定温度 (50, 80, 90, 95°C) $\pm 1.0^\circ\text{C}$ に保った恒温油槽中で加水分解を行った。反応液より経時的にサンプリング (約 40 g) し, 加水分解により生成する C_{12} -ROH の生成量を石油エーテル抽出法で測定して反応を追跡した。石油エーテル抽出物を GLC にて分析した結果, 加水分解反応を行った全 DN の領域で 99.5～99.8% が C_{12} -ROH であった。

2.2.3.2 NaOH 強アルカリ性条件での加水分解反応

容量が 100 mL のステンレス製簡易オートクレープに, NaOH で DN=4.0 に調整した C_{12} -MAP の 5.00 wt% (0.188 M) の濃度の試料溶液を入れ, $90 \pm 1^\circ\text{C}$ で加水分解を行った。加水分解の追跡は, 2.2.3.1 と同様に行った。しかし, 10 日目においても C_{12} -ROH の生成は認められなかった。

2.3 pH-DN 曲線の測定

2.2.2 と同様にして調整した DN 及び MAP 濃度の異なったサンプルをビーカーに入れ, 電極を測定液に浸けた状態で, 設定温度の水浴中に充分な時間静置後, pH を測定した。(pH メータ: 東亜電波工業(株)製 Model HM-SA, ガラス電極: 東亜電波工業(株)製 HGS-6005, 比較電極: 東亜電波工業(株)製 HS-605C)

pH の測定は, 75°C まで行い, それ以上の温度の pH は, pH-温度のグラフの外挿値として求めた。

3 結果と考察

3.1 石油エーテル抽出によるアルコールの分析

加水分解反応溶液中に存在する, C_{12} -ROH, C_{12} -MAP, リン酸 (PA) のモデル組成で石油エーテル抽出を行い C_{12} -ROH を分析した結果を Table-1 に示した。石油エーテル抽出法で, C_{12} -ROH は非常に良い精

注 1) 中和度 (DN) の定義: MAP の AV_1 (第一当量点酸価) と当量中和度を, DN=1.0 とする。

Table-1 Analysis of C_{12} -ROH with the petroleum ether extraction method.

Exp. No.	Taken (g)			C_{12} -ROH Recovered*	
	C_{12} -MAP	85% PA	C_{12} -ROH	(g)	(%)
1	—	—	—	0.003	—
2	2.031	—	—	0.004	—
3	—	1.198	—	0.004	—
4	—	—	1.576	1.585	100.6
5	—	—	0.513	0.518	101.0
6	1.141	0.527	0.722	0.734	101.7
7	1.565	0.218	0.305	0.306	100.3

* Extract with petroleum ether extraction

度で分析可能であり, 加水分解の反応の追跡に応用することができる。

3.2 加水分解反応の反応次数及び反応速度定数

(k_{obs})

$\ln (C_0/C)$ (C_0 : C_{12} -MAP の初期濃度, C : t d 後の C_{12} -MAP の濃度) と時間のプロットがきれいな直線関係を示す (Fig.-1) ことから, 加水分解反応は MAP に対し一次反応であると考えられる。得られた反応速度定数 k_{obs} を Table-2 に示した。Na 塩の方が K 塩より若干加水分解されやすい。

3.3 DN (中和度)- k_{obs} (Rate) のプロフィール

Fig.-2 に, DN- k_{obs} のプロフィールを示した。DN が約 0.5～2.0 の領域で, DN=1.08 を最大値とする A 型の

Fig.-1 $\ln (C_0/C)$ vs time plot for the hydrolysis of C-MAP sodium salt in aqueous solution (5 wt%) at 95°C . (DN: Degree of neutralization)

Table-2 Rate constants ($10^6 k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$) for the hydrolysis of C_{12} -MAP sodium and potassium salt in aqueous solution (5 wt%). (DN : Degree of Neutralization)

Salt	Na				K	
Temp. (°C)	95	90	80	50	95	90
DN						
0.00	—	0.167	—	—	—	—
0.20	—	0.144	—	—	—	—
0.60	—	0.326	—	—	—	—
0.80	0.904	0.473	0.137	—	0.783	0.455
1.00	1.245	0.626	0.183	0.0041	0.983	0.603
1.25	—	0.573	—	—	—	—
1.50	0.679	0.384	0.101	0.0022	0.655	0.323
2.00	—	0.041	—	—	—	—
2.10	0.039	—	—	**	—	—
4.00	—	*	—	—	—	—

* C_{12} -ROH was not detected for 10 d.

** C_{12} -ROH was not detected for 8 weeks.

Fig.-2 k_{obs} vs DN plot for the hydrolysis of C_{12} -MAP sodium and potassium salt in aqueous solution (5 wt%) at 80, 90, and 95°C.

関係が認められた。

DNが0.0, 0.2ではこの直線からずれた。これはこの領域における加水分解反応のメカニズムが、DN=約0.5~2.0の領域のそれと異なっているためと考えられる。おそらく、プロトンによる酸触媒加水分解の寄与が大きくなるためであろう⁸⁾。

3・4 Arrhenius プロット

DNが0.8, 1.0, 1.5におけるNa塩のArrheniusプロット (Fig.-3) より、活性化エネルギー E_a は、DNによらず一定 (29.7 kcal/mol) であった。(恐らくは、DN=約0.5~2.0の範囲で一定と推定される。)

この E_a の値は、その反応機構がほぼ解明されているモノメチルホスフェート (C_1 -MAP) のモノメリックなメタホスフェートアニオン生成反応 (従って、P-O bond fission, 一分子反応) の $E_a=30.6 \text{ kcal/mol}$ とほぼ同じ値である^{6)~9)}。このことより、 C_{12} -MAPの加水分解反応は、DNが約0.5~2.0の範囲で、 C_1 -MAPと同様にモノメリックなメタホスフェートアニオン生成を経る機構で進むものと推定される (Scheme-1)。

C_{12} -MAPと C_1 -MAPの k_{obs} (90°C), E_a , Arrheniusの“A”因子の比較をTable-3に示した。

Fig.-2の大きな特徴は、DN=1.0~0.6の k_{obs} の外挿線が、DN=0.18においてゼロになること、さらに

Fig.-3 Arrhenius plot for the hydrolysis of C_{12} -MAP sodium salt in aqueous solution (5 wt%).

Table-3 Comparison of hydrolysis of C_{12} -MAP and Monomethyl phosphate (C_1 -MAP)

	$10^6 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})	E_a (kcal/mol)	A (s^{-1})
C_{12} -MAP ^{a)}	0.682	29.7	4.88×10^{11}
C_1 -MAP ^{b)}	2.6	30.6	6.47×10^{12}

at 90°C, Na salt in aqueous solution

a) at DN=1.08

b) calcd. value from reference 6), 8)

Scheme-1 Proposed hydrolysis mechanism of C₁₂-MAP. Scheme-2 Proposed acid dissociation equilibriums of C₁₂-MAP in aqueous solution. Scheme-3 Usual acid dissociation equilibriums of C₁₂-MAP as dibasic acid in aqueous solution. Fig.-4 Titration curves of various C₁₂-MAP concentrations with NaOH in water at room temperature.

k_{obs} が DN=1.0 で最大値を示さず、DN=1.08 で最大値を示すことである。これらの特徴は、C₁₂-MAP の酸解離平衡が、通常の酸解離平衡 (Scheme-3) では説明できない。

3・5・1 pH-DN 曲線と C₁₂-MAP の解離平衡

C₁₂-MAP の pH-DN 曲線は、MAP の濃度、温度により大きく変化する (Fig.-4~6)。

pH-DN 曲線の大きな特徴は、DN=0.5 で当量点 (変曲点) を示すことである。このことから、MAP が二分子会合した分子種の存在が示唆される。

MAP の二分子会合平衡を含んだすべての平衡反応 (Scheme-4) の内、実験事実及び物理化学的一般概念を基に次の仮説を設定し、可能性の少ない平衡反応を消去すると、考えるべき平衡反応は、Scheme-2 に示した三つとなる。

Fig.-5 pH vs DN curve of C₁₂-MAP sodium salt in aqueous solution (5 wt%) at 50°C and 75°C.

Scheme-4 All possible acid dissociation equilibriums including bimolecular aggregation of C₁₂-MAP in aqueous solution.

Fig.-6 Influence of temperature on pH of C₁₂-MAP sodium salt in aqueous solution (5 wt%) of various DN.

〔仮説〕

1) DN=約 0.5~2.0 の領域での加水分解反応の活性種は、M のみである。

2) N の分子種は存在せず、N 分子は二量体 A₀, A₁ として存在する^{注 2)}。

3) 二量体は、A₂, A₃, A₄ のジアニオン以上では存在しない^{注 3)}。

Scheme-2 の 3 個の解離定数 (pK₁=2.45, pK₂=5.60, pK₃=7.80) は、解離定数の定義式〔注 4) の式 (1)~

注 2) pH-DN 曲線において、DN=0.5 に当量点が認められること。及び DN-*k*_{obs} プロファイル (Fig.-2) で *k*_{obs} の外挿値が DN=0.18 でゼロになることから仮説。

注 3) 可能性のある五個の二量体分子種の内、P に結合した酸素原子上のそれぞれに負の電荷が存在する場合、静電的反発力が二量体結合に必要な親和力 (おそらく、水素結合) より遙かに大きくなると考えられることから仮説。

(3)], 物質収支式 [注4] の式 (4)], DN の定義式 [注4] の式 (5)], DN- k_{obs} プロファイル (Fig.-2) 及び pH-DN 曲線 (90°C への外挿値, Fig.-6) より求めた。

3.5.2 pH- k_{obs} (Rate) プロファイル

各分子種の濃度を DN の関数として求めれば, Fig.-2 の Λ 型の DN- k_{obs} (Rate) プロファイルが考察できる。しかしながら, 式 (1)~(5)^{注4)} から直接解くことはできない。従って, 通常行われているように上記の解離定数より, Scheme-2 の平衡反応の各分子種 (A_0 , A_1 , M , D) のモル分率を, pH の関数として求めた (Fig.-7)。加水分解の活性種を “M” のみと仮定し, かつ DN=1.0 (pH=5.60) における k_{obs} の実測値 $0.626 \times 10^{-6} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ (Fig.-8 において, ●で示した。) を用い pH- k_{obs} プロファイルを求めた。(Fig.-8, 実線: 計算値, ○: 実測値)

Fig.-8 において, pH が3以下の酸性領域 (DN=0.00, 0.20 のデータ) 及び DN=0.8 のデータを除いて実測値と計算値が良く一致する。

Fig.-7, 8 において “M” の濃度が, pH=2.0 (DN=0.18) 付近で0 となること [従って, k_{obs} (外挿値)=0] や, pH=6.4 (DN=1.08) 付近で “M” の濃度が, 極大値をしめす (従って, k_{obs} がこの点で極大となる) こと等 C_{12} -MAP の加水分解の特異的挙動は, 矛盾なく説明できる。

注4) Scheme-2 の3個の解離定数 (pK_1 , pK_2 , pK_3) は, 解離定数の定義式, 物質収支式, DN の定義式から誘導される次の式 (1)~(5), DN- k_{obs} プロファイル及び pH-DN 曲線より求めた。

$$pK_1 = \text{pH} + \log (A_0/A_1) \quad (1)$$

$$pK_2 = \text{pH} - \log [T] + \log (A_1/M^2) \quad (2)$$

$$pK_3 = \text{pH} + \log (M/D) \quad (3)$$

$$2A_0 + 2A_1 + M + D = 1 \quad (4)$$

$$A_1 + M + 2D = f \quad (5)$$

ここで, $[T]$ は MAP の全濃度 (=0.188 M)。

A_0 , A_1 , M , D は各分子種のモル分率。

f は DN (中和度) を表す。

pK_1 , pK_2 , pK_3 の求め方)

pK_1 : $f=0.18$ の時, $k_{\text{obs}}=0$ (外挿値) である。

従って $M=0$ また, $M=0$ であれば当然 $D=0$ である。

一方, この時, pH=2.20 である。

(4) より, $A_0 + A_1 = 0.5$, (5) より, $A_1 = 0.18$

$\therefore A_0 = 0.32$ (1) より,

$pK_1 = 2.20 + \log (0.32/0.18) = 2.45$

pK_2 : $A_1 = M$ の時, $A_0 = D = 0$ と近似する。

(4) より, $2A_1 + M = 1$, $\therefore A_1 = M = 1/3$

(5) より, $f = 2/3 = 0.667$, 一方 $f = 0.667$ の時の pH は, 4.40 である。(2) より,

$pK_2 = 4.40 - \log (0.188) - \log (1/3) = 5.60$

pK_3 : $M = D$ の時, $A_0 = 0$, $A_1 = 1$ と近似する。

(4) より, $M + D = 1$, (5) より $M + 2D = f$

$\therefore M = D = 1/2$, $f = 3/2 = 1.50$, 一方 $f = 1.50$ の時の pH は, 7.80 である。(3) より, $pK_3 = 7.80$

Fig.-7 (X): Concentration for each species
(T): Total concentration of C_{12} -MAP
Calculated molar fractions for each species of Scheme-2.

Solid line: calculated from proposed dissociation equilibria of Scheme-2 and the experimental k_{obs} value ($0.626 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, ●) at DN=1.0. ○: experimental values.

Fig.-8 pH-rate (k_{obs}) profile for the hydrolysis of C_{12} -MAP sodium salt in aqueous solution (5 wt%) at 90°C.

3.5.3 強アルカリ中での加水分解

C_{12} -MAP の NaOH 強アルカリ中での加水分解に関しては中垣ら¹⁰⁾ により検討されている。彼らは, 加水分解で生じるリン酸を Fiske-Subbarow 法を用いリンモリブデン酸アンモニウムとして比色定量する際, 吸光度が C_{12} -MAP の存在により著しく変化するとし, この変化を考慮した検量線より, 生成リン酸を追跡し, この加水分解反応を, 次式に示される二次の可逆反応として解析を行っている。また, Arrhenius の活性化エネルギー E_a として, 7.48 kcal/mol の値を得ている。

ここで, $\ln k_1 = -2.096 - \frac{3645}{T}$

しかし, 我々は加水分解により生成する C_{12} -ROH

を石油エーテル抽出法により追跡した結果、加水分解反応による C_{12} -ROH の遊離は全く認められなかった。従って、MAP は強アルカリ下において、ジアニオン“D” (Scheme-2) として存在するが、このジアニオンは加水分解に対し、極めて安定であることが判明した。このことは、ジアニオンへの OH^- の攻撃が、その電荷反発のため非常に起こり難いと考えたと理解できる。

4 総 括

モノデシルホスフェート (C_{12} -MAP) の Na 塩, K 塩の加水分解反応速度の DN (中和度) 及び反応温度依存性を検討した。DN が、約 0.5~2.0 (弱酸性~弱アルカリ性) の範囲で加水分解反応は、MAP に対し一次反応で、その活性化エネルギー (E_a) は、29.7 kcal/mol とモノメチルホスフェート (C_1 -MAP) の E_a (30.6 kcal/mol) とほぼ同じであった。加水分解反応速度定数 (k_{obs}) と DN の関係は、DN=1.08 に頂点をもつ、 Λ 型の関係を示した。(Na 塩, 90°C の場合, DN=0.6~1.0 の外挿線が、DN=0.18 で $k_{obs}=0$ となり、もう一方の直線は、DN=約 2.06 で $k_{obs}=0$ となった。)

C_{12} -MAP の pH-DN 滴定曲線は、DN=0.5 に明確な当量点を示し、 C_{12} -MAP は、DN=0.5 以下で二量体として存在していることが示唆された。これら加水分解反応及び滴定曲線の特異的挙動は、MAP の二量体を含んだ三つの酸解離平衡 (Scheme-2) を考え、さらに加水分解反応の活性種が、MAP のモノアニオン (M) で、このモノアニオンが C_1 -MAP の加水分解と同様、モノメリックなメタホスフェートアニオンを経由して加水分

解が進行すると考えると矛盾なく説明できた (Scheme-1)。

C_{12} -MAP の DN が 0.2 以下の酸性領域での加水分解では、上記加水分解機構とは異なり、恐らく、酸触媒反応が関与していると推定される。また、NaOH 強アルカリ条件下での加水分解反応は、認められなかった。

謝辞：本研究を発表するにあたって有益なご指導とご助言をいただきました京都大学、生越久靖教授に深く感謝の意を表します。

[平成元年 (1989) 10 月 5 日受理]

文 献

- 1) 黒崎富裕, 古垣久和, 松永 明, 第 25 回油化学討論会 (大阪1986) D-13
- 2) G. Imokawa, H. Tsutsumi, T. Kurosaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 839 (1978)
- 3) 黒崎富裕, 芋川玄爾, 石田篤郎, 油化学, **36**, 629 (1987)
- 4) 鈴木敏幸, 中村 徹, 塘 久夫, 公開特許, 昭 57-207,538 (1982)
- 5) 鈴木敏幸, 武居ひろ子, 日化, 1986, 663
- 6) J.R. Cox, O.B. Ramsay, *Chem. Rev.*, **64**, 317 (1967)
- 7) R.F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry" Academic Press, London (1965) p. 271
- 8) C.A. Bunton, D.R. Llewellyn, K.G. Oldham, C.A. Vernon, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3574 (1958)
- 9) A.J. Kirby, A.G. Varvoglis, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 415 (1967)
- 10) 中垣正幸, 半田哲郎, 薬誌, **92**, 611 (1972)

《新刊図書案内》

書 名: Flavor Chemistry of Lipid Foods

編集者名: David B. Min, Ohio State University, 2121

Fyffe Rd., Columbus, OH 43210; and Thomas H. Smouse, Archer Daniels Midland Co., Box 1470, Decatur, IL 62525

発行所: The American Oil Chemists' Society, P.O. Box 3489, Champaign, IL 61826-3489 USA (telefax: 217 351 8091; telex 4938651 AOCS UI)

発行年: 1989

書 式: 6"×9" 462 p.p. (24 chapters plus index)

価 格: U.S. \$ 80 (\$ 60 for AOCS members)