W/O型マイクロエマルションが関与するニトロベンゼン誘導体への求核置換反応

大谷 規隆・菅野 晶・永井良太郎・山下 剛司

秋田大学工学資源学部環境物質工学科

(〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

Nucleophilic Substitution on Nitrobenzene Derivatives in W/O Microemulsions

Noritaka OHTANI, Akira SUGANO, Ryohtarou NAGAI and Tsuyoshi YAMASHITA

Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Resource Science and Engineering, Akita University

(1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita-shi, Akita-ken 010-8502)

Abstract : Nucleophilic substitution of nitrobenzene derivatives with various amines was conducted so as to clarify the effects of W/O microemulsion surface on reaction rates. In W/O microemulsions produced in octane by sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), water-soluble sodium 2,4,6-trinitrobenzenesulfonate or octane-soluble 2,4-dinitrofluorobenzene was found to react with either a water-soluble amine (sodium β -aminoethane sulfonate, sodium glycine, or sodium phenylalanine), or an octane-soluble amine (benzylamine, 1-phenylethylamine, or octylamine). Reaction rate was dependent on ionic charge of surfactant and reagents, surfactant concentration, and [water]/[surfactant] molar concentration ratio (w). Based on a pseudo-phase model, the present results were explained as arising from local concentrations of nitrobenzene derivative and amine at the microemulsion surface due to electrostatic binding of ionic reactants and amphiphilic binding of neutral reactants.

Key words : W/O microemulsion, AOT, CTAB, aromatic nucleophilic substitutions, co-surfactant effect

1 緒 言

界面活性剤が非極性溶媒中で形成する逆ミセルやW/O型マイクロエマルションは、その水プールに水溶性物質を可溶化でき、可溶化物質の存在環境は水プールの大きさや界面活性剤と可溶化物質の構造と性質によって大きく異なることから、古くから酵素モデルとしての反応場^{1)~3)}、酵素の有機溶媒中への可溶化^{4)~6)}、無機微粒子製造^{7)~8)}等に応用されてきた。我々は、これら分子集合体を反応場とする酵素反応⁹⁾、重合^{10),11)}、その他種々の触媒反応について研究してきている^{12),13)}。また最近、W/O型マイクロエマルション中での2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム (TNBS) と β -アミノ

エタンスルホン酸ナトリウム (TauNa), グリシンナトリウム (GlyNa) またはL-フェニルアラニンナトリウム (PheNa) とのイオン間反応を調べ、反応は単に水プール内の基質濃度のみで支配されるのではなく、界面活性剤の電荷、基質の疎水性等でマイクロエマルション界面に基質が濃縮されるとき、大きな反応加速が起こることを示した¹⁴⁾。

そこで本研究では、反応試薬の存在個所をW/O型マイクロエマルション水プール内もしくは有機溶媒連続相に変化させて、同種の求核置換反応を行い (式1, 2)、マイクロエマルション界面の影響を詳細に検討した。すなわちニトロベンゼン誘導体並びにアミンの構造を変化させて、両反応物質が共にマイクロエマルション水プール内に存在する反応系 (System I)、一方が水プール内に存在し他方が有機溶媒連続相に存在する反応系

連絡者：大谷規隆

(System II), 両反応物質が共に有機溶媒連続相に存在する反応系 (System III) の3つの反応系について, 種々の条件で反応を行い, 得られた見かけの反応速度定数を比較することで, W/O型マイクロエマルション界面の影響について考察した。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

TNBS (和光純薬), 2,4-ジニトロフルオロベンゼン (DNFB: 東京化成), AOT (和光純薬), CTAB (ナカライテスク), *n*-オクタン (ナカライテスク), 1-ヘキサノール (東京化成) は市販品特級をそのまま用いた。水溶性アミンのタウリン (和光純薬) は市販品一級試薬を, グリシン (和光純薬), L-フェニルアラニン (ナカライテスク) は市販特級試薬を 1 M NaOH 水溶液 (ナカライテスク製) で中和して用いた (TauNa, GlyNa, PheNa)。油溶性アミンのベンジルアミン, 1-フェニルエチルアミンおよびオクチルアミンはナカライテスク社製特級試薬をそのまま用いた。以下, それぞれ BnA, PEA, OcA と略記する。水はイオン交換水を用いた。反応速度の測定は日立 UV スペクトロメータ U-2000 A 型を用いて行った。

2.2 反応

所定量の AOT, または CTAB を 5 mL のメスフラスコにとり, オクタンを約 3 mL 加え, CTAB においてはさらにコサーファクタントとして 1-ヘキサノールを 600 μL 混合した後, TNBS 水溶液または DNFB オクタン溶液を所定体積加えた。添加水溶液体積を変えることで水分子対界面活性剤モル比 w を変化させた。この均一溶液をオクタンで希釈し, 全量を 5 mL とした。また同様の方法で, アミンの W/O 型マイクロエマルション溶液を調製した。このとき界面活性剤濃度, 水溶液体積はニトロベンゼン誘導体を含む W/O 型マイクロエマルション溶液と同一とし, また特記しない限り, アミンはニトロベンゼン誘導体に対し大過剰とし擬一次反応条件

となるようにした。このようにして調製した2つの W/O 型マイクロエマルション溶液を 25°C に保たれた恒温槽に浸した後, それぞれ 2 mL ずつ UV セル中に分取し, 一回倒置混合した後, 静置して反応溶液の最大吸収波長の吸光度の変化を 25°C で経時的に追うことにより, ニトロベンゼン誘導体の反応率を求めた。この反応率をもとに二次反応速度解析を行い, 見かけの二次反応速度定数 k_2 を算出した。

マイクロエマルションの水プールの大きさ及び界面活性剤の会合数の反応への影響を評価するときは w を変化させた。マイクロエマルションの濃度の影響を考えるときは, w を一定にして界面活性剤濃度を変化させるか, または界面活性剤濃度を一定にして w を変化させた。後者の場合は同時に水プールの大きさも変化させていることになる。さらに水プール当たりの水溶性反応物質の量の反応への影響を評価するときは w を一定にして添加水溶液濃度を変化させるか, 水溶性反応物質と界面活性剤のモル比は一定にして w を変化させた¹⁴⁾。

3 結果と考察

3.1 反応系による W/O 型マイクロエマルション界面の影響

ミセル系または O/W 型マイクロエマルション系での非イオン性物質とイオン性物質の反応は酵素モデルとの関連で数多くなされており^{15)~18)}, 集合体界面での反応物濃度と反応性が重要と指摘されている。

W/O 型マイクロエマルション系におけるアミンとニトロベンゼン誘導体との求核置換反応でも, 反応種の存在状態とその反応場での反応性が反応速度に影響を与えられと考える。そこで, まず, 反応系 (System I~III) の違いによる反応速度への影響を調べた。結果を Table 1 に示す。

両反応物質がマイクロエマルション水プール中に存在する System I では, CTAB, AOT 共にメタノール中での反応よりも大きな速度が得られた。メタノール中での

見かけの二次反応速度定数を1とした場合、たとえば TNBS と TauNa との反応で CTAB 系では 41 倍、AOT 系では 12 倍となった。この加速は本質的に、W/O 型マイクロエマルションの水プール中といった限られた空間に双方の反応種が存在することにより、局所濃度が増大するためであると考えられる。また System I のすべての反応において、CTAB の方が AOT より大きな反応速度定数を与えた。これは TNBS が比較的疎水性の強いイオンであるため¹⁴⁾、AOT マイクロエマルションでも水プールの表面近傍に存在しやすく、水プールの中心部分に存在する TauNa との反応は進行しにくくなっているためと考えられる。カチオン性界面活性剤である CTAB ではその正電荷によって両反応種がより強く界面に引き付けられ、濃縮されて反応の加速が大きくなると考えられる。

アミンの構造の違いで加速の程度を比較すると、TauNa や GlyNa よりも PheNa の方がメタノール中の反応に比べて 10 倍以上も加速されていることが分かる。これは PheNa が TauNa や GlyNa よりも疎水性が大きく、反応場である W/O 型マイクロエマルションの水プール表面近くに濃縮しているためと考えられる¹⁴⁾。

求核剤であるアミンが W/O 型マイクロエマルション水プール内に存在し、ニトロベンゼン誘導体が有機溶媒連続相に存在する System II では、カチオン性界面活性剤である CTAB を用いた場合にはメタノール中での反応よりも大きな反応速度を得た。逆に、アニオン性界面活性剤である AOT を用いた場合にはメタノール中での

反応よりも減速する傾向が見られた。これは AOT 系では TauNa または GlyNa が界面活性剤の負電荷によって界面から反発され、水プール中心部に存在するため、主に有機溶媒連続相中に存在する DNFB と接触できず減速が起ると考えられる。また CTAB 系では TauNa や GlyNa が水プール表面に強く濃縮されており、DNFB と反応しやすくなっていると考えられる。メタノール中よりも加速するのは DNFB もマイクロエマルション界面に吸着され、局所濃度が増大するためか、または、マイクロエマルション界面での反応は、メタノール中での反応に比べて、極性的に有利となっているためと推察される。

System II と逆に、アミンが有機溶媒連続相、ニトロベンゼン誘導体が水プール内に存在する System II' でも、メタノール中での反応に比べて、CTAB 系では加速、AOT 系では減速が観察された。特に、アミンとしてオクチルアミン (OcA) を用いた場合には、CTAB 系で大きな加速が得られるのみならず、AOT 系でも約 3 倍加速した。この原因については後に言及する。

ニトロベンゼン誘導体とアミンが共に有機溶媒連続相に存在する System III では、アミンが OcA である場合を除いてメタノール中での反応よりも大きく減速していることが分かる。このことは両反応種が水プール表面と有機溶媒連続相とに、異なった割合で分配されていることを示唆している。

OcA を用いた反応ではメタノール中での反応とほぼ同じ程度の反応速度定数が得られた。このことは Sys-

Table 1 Reactions of Nitrobenzene Derivatives with Amines under W/O Microemulsion Systems^{a)}.

Reaction Systems	Reactants ^{b)}	$k_2/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (k_2 in microemulsion / k_2 in methanol)		
		CTAB ^{c)}	AOT	Methanol[Octane]
I	TNBS-TauNa	25.0(41)	7.52(12)	0.609
	TNBS-GlyNa	48.5(15)	7.88(2.4)	3.27
	TNBS-PheNa	96.7(680)	21.1(150)	0.141
II	DNFB-TauNa	0.74(2.1)	0.059(0.17)	0.35
	DNFB-GlyNa	1.47(1.7)	0.058(0.06)	0.87
	DNFB-PheNa	1.61(1.8)	0.134(0.15)	0.88
II'	TNBS-BnA	39.0(8.7)	0.02(0.004)	4.5
	TNBS-PEA	8.70(26)	0.002(0.0059)	0.34
	TNBS-OcA	170(21)	25.0(3.1)	8.0
III	DNFB-BnA	0.0016(0.0094)	0.0023(0.014)	0.17[0.25]
	DNFB-PEA	0.0012(0.011)	0.0006(0.0055)	0.11[0.023]
	DNFB-OcA	1.1(1.4)	1.0(1.3)	0.80[0.1]

a) 25°C, [Surfactant] = 0.15M, $w = 20.0$

b) TNBS ; sodium 2,4,6-trinitrobenzene sulfonate
 DNFB ; 2,4-dinitrofluorobenzene
 TauNa ; sodium β -aminoethane sulfonate
 GlyNa ; sodium glycine
 PheNa ; sodium phenylalanine
 BnA ; benzylamine
 PEA ; 1-phenylethylamine
 OcA ; octylamine

c) [CTAB] / [1-hexanol] = 0.15

tem II'でのOcAとTNBSとの反応と同様に、興味を持たれる。また、System IIIでは、両反応物質ともオクタンに可溶であるため界面活性剤を用いないオクタン中でも反応を行った。メタノール中の均一反応と比べると、やや小さな k_2 を与えた (Table 1)。これは、オクタン中では、アミンの求核性に関しては有利であるが、これらの反応は遷移状態、反応中間体が電荷分離状態となるため、むしろ極性の大きなメタノール中で反応が進行しやすいためと考えられる。

以上、反応系によってマイクロエマルション界面の反応速度への影響は大きく異なることが分かった。なお、いずれの反応系でも反応生成物はイオン性物質であるため、恐らくマイクロエマルション界面または水プール中に存在すると考えられる。しかし、反応系中のニトロベンゼン誘導体濃度は界面活性剤濃度に比べて微少であり、実際反応速度は良好な二次速度解析に従った。したがって、以後は生成物の反応速度への影響は無視できると考えた。次節では、System II (II') および System IIIについてさらに詳細に界面の役割について検討する。

3.2 反応試薬の両親媒性と反応性

System IIまたはII'では、有機溶媒連続相に存在する反応物質は非イオン性物質である。水プール中にこの反応物質が分配されて反応が起こると仮定すると、メタノール均一系とマイクロエマルション系を比べて、反応の加速または減速は界面活性剤の荷電の正負によらずになり、Table 1に示した結果に反する。したがって、反応は水プール内では起こらないと考えられる。

まず、System IIでCTAB濃度及び w を固定し、すなわちマイクロエマルションの構造と濃度を一定にし、添加するアミン水溶液の濃度を变化させてDNFBと水溶性アミン (TauNa, GlyNa) との反応を行った。アミン濃度と二次反応速度定数 k_2 の関係をFig. 1に示す。TauNa, GlyNaともにそのミセル内濃度が変化しても反応速度定数に大きな変化は見られなかった。この反応系では、アミン最大濃度でもCTAB濃度の1/50にすぎないので、水プール中に存在するTauNa, GlyNaの濃度が増加すると水プール界面に存在するアミン量も比例して増加しそのほとんどすべてが反応に関与できると考えられる。したがってCTABを用いたSystem II及びII'での反応では水プール内に存在するアニオン性反応物質はすべて、マイクロエマルション界面に存在すると推定される。しかるに、メタノール均一系と比較すると、Table 1に示すように、有機溶媒連続相に存在する反応物質がニトロベンゼン誘導体のDNFBであるSystem IIでは、CTAB系での加速は2倍前後とほぼ一定であるのに対し、有機溶媒連続相に存在するアミンを変えているSystem II'についてはアミンの構造に応じてその加速の程度は変化している。このことは、油溶性反応

Fig. 1 Reactions of DNFB with Water-Soluble Amines under W/O Microemulsion Systems. [CTAB] = 1.5×10^{-1} M, [DNFB] = 2.0×10^{-5} M, $w=20.0$ (○); TauNa, (●); GlyNa

物質のマイクロエマルション界面への吸着も反応加速に重要であることを示唆している。

このことを確かめるために、水プールの大きさ、水プール内アミン濃度を一定にして、CTABの濃度すなわちマイクロエマルション濃度を变化させて、DNFBとの反応を行った。Fig. 2に示すように、[CTAB]が増加するにつれて、 k_2 は緩やかに減少した。系全体に対する反応場の割合が増加することで k_2 が減少することは、DNFBが有機溶媒連続相よりも界面反応場に分配されやすく、このために反応場割合の増加とともに水プール界面近傍のDNFB濃度が減少することを意味している。

また、界面活性剤濃度を固定し w を变化させて、マイクロエマルション濃度を減少させると逆の効果が見られる。その結果をFig. 3に示す。水プールの大きさが大きくなり、水プールの曲率が変化し、反応場の割合が相対的に小さくなると、 k_2 が大きくなることが分かる。このことは界面近傍のDNFB濃度が大きくなっていることを示唆している。この実験では w とともにマイクロエマルション構造が変化しているため、DNFBの有機溶媒連続相から反応場への分配平衡定数も同時に変わっている可能性がある。

そこで、反応物質の界面への吸着の重要性をさらに詳細に調べるために油溶性反応物質を変えられるSystem II'において油溶性アミンと水溶性ニトロベンゼン誘導体TNBSの反応を行った。

まず、 w を固定し、界面活性剤濃度を变化させてベンジルアミン (BnA)、フェニルエチルアミン (PEA) とTNBSとの反応を調べた。界面活性剤濃度と二次反応速度定数 k_2 との関係をFig. 4に示す。Table 1に示し

Fig. 2 Influence of CTAB Concentration on the Reactions of DNFB with Water-Soluble Amines under System II Conditions.
 $[\text{DNFB}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Amine}]_{\text{m}} = 3.7 \times 10^{-2} \text{ M}$, $w = 20.0$ (○); TauNa, (●); GlyNa, (□); PheNa

Fig. 3 Influence of w on the Reaction between DNFB and Amine under System II Conditions.
 $[\text{Surfactant}] = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{DNFB}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{TauNa}] = 1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$ (○), $[\text{PheNa}] = 1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$, (□).

たのと同じく、すべての界面活性剤濃度でCTAB系での反応の方がAOT系での反応よりも速度定数が大きくなった。これは基本的にTNBSと界面活性剤の静電的相互作用による反応種の界面近傍の濃度の違いによる。また、界面活性剤濃度の増加に伴いどの反応も同じように減速した。これはFig. 2の結果と同様であり、界面

Fig. 4 Influence of Surfactant Concentration on the Reaction between TNBS and Oil-Soluble Amine under System II' Conditions.

$[\text{TNBS}] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $w = 20.0$

When CTAB was used, the concentrations of BnA (○) and PEA (□) were $1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$.

When AOT was used, the concentrations of BnA (●) and PEA (■) were $3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

活性剤濃度の増加による反応系に対する反応場割合の増大に伴う反応場のアミン濃度の低下が原因と考えられる。界面活性剤の種類に関係なく同じような k_2 の界面活性剤濃度依存性が見られることもこのことを裏付けている。

System II'において、界面活性剤濃度は一定とし w を変化させ、油性アミン(BnA, PEA)とTNBSとの反応を行った場合の、 w と二次反応速度定数 k_2 との関係をFig. 5に示す。ここでも一般的にCTABを用いた方がAOTより速度定数が大きいことが分かる。また、 w が増加するに従い、すなわち、水プールの大きさが増し、水プール内TNBS濃度が減少するに従い、AOT系では反応は大きく減速した。これは、水プール中心部にTNBSが存在しやすいAOT系では w とともに水プールの大きさが増し、界面のTNBS濃度が減少し反応が減速するためである。一方CTAB系では静電的相互作用によりTNBSは水プールの大きさによらず界面に引き寄せられ、界面での局所濃度は変化しないため k_2 の大きな変化は見られなかったと考えられる。しかし、必ずしもマイクロエマルジョン濃度の減少による k_2 の増大が見られないのは、 w の変化に伴いアミンのマイクロエマルジョンへの分配平衡定数や反応場での速度定数自体の変化が複雑に影響していると思われる。

オクチルアミン(OcA)を求核剤として用いたSystem II'でのTNBSとの反応では、興味あることにBnA,

Fig. 5 Influence of w on the Reaction between TNBS and Amine under System II' Conditions.

[TNBS] = 1.8×10^{-5} M, [Surfactant] = 1.5×10^{-1} M.

When CTAB was used, the concentrations of BnA (○) and PEA (□) were 1.4×10^{-4} M.

When AOT was used, the concentrations of BnA (●) and PEA (■) were 3.3×10^{-2} M.

PEAを用いた場合よりもCTAB, AOTマイクロエマルジョンともに反応の大きな加速が見られた (Table 1)。この系においてCTAB濃度及び w を固定することでマイクロエマルジョン構造を一定に保ち、さらにまた反応種濃度も一定にしたまま1-ヘキサノール濃度を变化させてOcAとTNBSとの反応を行った。1-ヘキサノール濃度と二次反応速度定数 k_2 の関係をFig. 6に示す。反応系内における1-ヘキサノールの減少に伴い反応は加速した。コサーファクタントである1-ヘキサノールが減少するに従い代わりに両親媒性を有するOcAがコサーファクタントとして作用し、水プール表面に濃縮されたと考えられる。実際、1-ヘキサノールの替りにオクチルアミンを用いて、オクタン中でCTABのW/O型マイクロエマルジョンを作ることも可能である。

System IIIでは両反応種ともに有機溶媒連続相に存在しているために界面活性剤の電荷の影響は考えにくい。反応試薬の構造による界面への吸着が反応速度に影響を与えていると考えられる。

まず、 w を固定し界面活性剤濃度を变化させた場合のDNFBとアミン (BnA, PEA) との反応速度を調べた。Fig. 7に示すように、すべての反応において界面活性剤濃度の増加に伴い反応は急激に減速した。恐らく、界面活性剤がマイクロエマルジョンを形成するとDNFBは先に示したように界面に吸着されやすいのに対し、BnA, PEAは相対的に有機溶媒連続相に停まるため、減速が起こると考えられる。

Fig. 6 Effect of 1-Hexanol Concentration on the Reaction between TNBS and Octylamine under System II' Conditions.

[CTAB] = 1.5×10^{-1} M, [TNBS] = 2.0×10^{-5} M, [OcA] = 4.0×10^{-4} M, $w = 20.0$

一方、コサーファクタントとして作用するオクチルアミンの場合はSystem IIIでの反応でもメタノール中より大きな速度定数を与えた (Table 1)。そこで、 w を一定として界面活性剤濃度を变化させ、OcAとDNFBとの反応を行った。Fig. 8に示すように、界面活性剤が存在しないオクタン中では k_2 は $0.10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と小さな値であるがCTAB系, AOT系ともに界面活性剤濃度が少なくともミセル形成ができる領域では大きな速度が得ら

Fig. 7 Reaction of DNFB with Oil-Soluble Amines under System III Conditions.

[DNFB] = 1.8×10^{-5} M, [Amine] = 6.0×10^{-2} M, $w = 20.0$

(○); CTAB-BnA, (□); CTAB-PEA, (●); AOT-BnA, (■); AOT-PEA

れ、その後は緩やかに減速した。このことはミセルが存在することにより、DNFB、OcAともマイクロエマルジョン界面に吸着され、その局所濃度が增大することを示唆している。また界面活性剤濃度が0.15 M以上でやや減速傾向が見られるのは、系に対する反応場の割合が大きくなり、マイクロエマルジョン当たりの反応種濃度が低くなるために減速したと考えられる。

さらに w を一定とし、コサーファクタントである1-ヘキサノールの濃度を変化させてDNFBとOcAとの反応を行った。1-ヘキサノール濃度と k_2 との関係を図9に示す。System II'と同様に、1-ヘキサノールの濃度が減少するとともに反応速度は大きくなった。ここでもOcAが1-ヘキサノールの代わりにコサーファクタントとして働き、マイクロエマルジョン界面に1-ヘキサノール濃度が小さいほどより濃縮されるためと考えられる。

一方、界面活性剤濃度を固定し、 w を変化させてSystem IIIでの反応を行った結果を図10に示す。 w の小さいときは、 k_2 は一定か w とともにやや増加する傾向にあるが、 w の大きい所では減速した。系に対する反応場の割合の減少の効果と反応物質のマイクロエマルジョンへの分配平衡の効果が w とともに複雑に影響しているものと思われる。

以上のように、System I では水プール内での中心部と表面への反応物質の分布、System II (II') では、非イオン性反応物質の油連続相とマイクロエマルジョン界面への分配と水溶性反応物質の水プール中心と表面の分布、System III では二つの非イオン性反応物質の油連続

Fig. 8 Influence of Surfactant Concentration on the Reaction of DNFB with Octylamine under System III Conditions.

[DNFB] = 2.0×10^{-5} M, [OcA] = 1.0×10^{-2} M, $w = 20.0$

(○); CTAB, (●); AOT

Fig. 9 Effect of 1-Hexanol on the Reaction between the DNFB and Octylamine under System III Conditions.

[CTAB] = 1.0×10^{-1} M, [DNFB] = 2.0×10^{-5} M, [OcA] = 6.0×10^{-3} M, $w = 20.0$

Fig. 10 Influence of w on the Reaction between DNFB and Amine under System III Conditions.

[DNFB] = 1.8×10^{-5} M, [CTAB] = 1.5×10^{-1} M,

[BnA] = 6.0×10^{-2} M (●), [OcA] = 1.0×10^{-2} M (○).

相とマイクロエマルジョン界面への分配、すなわちいずれの反応系でも、W/O型マイクロエマルジョン界面での反応物質の局所濃度が反応速度にきわめて重要な影響を与えていることが明らかとなった。本研究でのニトロベンゼン誘導体とアミンの反応では、前者がマイクロエマルジョン界面に吸着されやすい傾向があるため、特に

アミンの荷電の有無、疎水性 (親水性)、コサーファクタント作用によって、反応速度が決定されることが分かった。

(受付: 2000年3月13日, 受理: 2000年4月28日)

文 献

- 1) J.H. Fendler, E.J. Fender, "Catalysis in Micellar and Micromolecular Systems", Academic Press, New York (1975).
- 2) C.A. Bunton, G. Savelli, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 213 (1986).
- 3) F.M. Menger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1086 (1991).
- 4) P.L. Luisi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24**, 439 (1985).
- 5) K. Holmberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **51**, 137 (1994).
- 6) G.A. Krei, H. Hustedt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 99 (1992).
- 7) M. Arturo, L.-Quintela, J. Rivas, *J. Colloid and Interface Sci.*, **158**, 446 (1993).
- 8) M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6961 (1993).
- 9) N. Ohtani, Y. Inoue, A. Kobayashi, T. Sugawara, *Biotechnol. Bioeng.*, **48**, 42 (1995).
- 10) 大谷規隆, 古谷泰士, 塚田亜由子, 堀 貴浩, 高分子論文集, **54**, 518 (1997).
- 11) N. Ohtani, "The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications", CRC Press, Florida, p.8172 (1996).
- 12) 大谷規隆, 武石一路, 井上幸彦, 松上真也, 日本油化学会誌, **45**, 181 (1996).
- 13) N. Ohtani, Y. Inoue, J. Mukudai, T. Yamashita, ACS Symposium Series, Vol.659, "Phase-Transfer Catalysis. Mechanism and Syntheses" ed. by M.E. Halpern, Chap, **19**, 248 (1997).
- 14) 大谷規隆, 菅野 晶, 平川 徹, 日本油化学会誌, **47**, 65 (1998).
- 15) V. Athanassakis, C.A. Bunton, F. Buzzaccarini, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5002 (1982).
- 16) K. Din, J.K.J. Salem, S. Kumar, M.Z.A. Rafiquee, Z. Khant, *J. Colloid and Interface Sci.*, **213**, 20 (1999).
- 17) E. Rodenas, E.P. Benito, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9496 (1991).
- 18) B.S. Valaulikar, *J. Colloid and Interface Sci.*, **161**, 268 (1993).

[報文] O/W エマルション中の油相結晶化に及ぼす ポリグリセリン脂肪酸エステル添加効果

青山知令・上野 聡・佐藤清隆

広島大学生物生産学部

(〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4)

O/W エマルション中の *n*-ヘキサデカンの結晶化を、超音波音速測定、示差走査熱量測定、時分割 X 線回折測定を用いて観察した。親油性乳化剤のポリグリセリン脂肪酸エステル (DAS-750) を不純物として、*n*-ヘキサデカンに添加した。O/W エマルション系、バルク系を比較すると以下の結果が得られた。

(a) DAS-750 を *n*-ヘキサデカンに添加すると、エマルション系では *n*-ヘキサデカンの核形成が促進されたが、バルク系では促進が見られなかった。

(b) *n*-ヘキサデカンの結晶成長速度は、DAS-750 添加により抑制された。

これらの結果から以下のことが示唆される。O/W エマルション中の *n*-ヘキサデカンの核形成機構が、均一核形成から、DAS-750 添加により界面不均一核形成に転じている。

(連絡者：上野 聡) Vol.49, No.8, 809 (2000)

[報文] W/O 型マイクロエマルションが関与する ニトロベンゼン誘導体への求核置換反応

大谷規隆・菅野 晶・永井良太郎・山下 剛司

秋田大学工学資源学部環境物質工学科

(〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

W/O 型マイクロエマルション溶液中におけるニトロベンゼン誘導体とアミンの溶存場所を変化させ、それらの間の求核置換反応を行い、W/O マイクロエマルション界面の反応に対する影響を調べた。界面活性剤としては、エーロゾル OT (AOT) またはセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用い、界面活性剤の荷電の正負、反応試薬の電荷の有無、水対界面活性剤モル比 (*w*) などが反応速度に与える影響を擬相モデルを用いて詳細に検討した。その結果、両反応試薬の局所濃度がマイクロエマルション界面で高くなると反応は加速されることが分かった。

(連絡者：大谷規隆) Vol.49, No.8, 817 (2000)