

逆ミセル中の AOT の動的構造と塩基触媒反応の相関

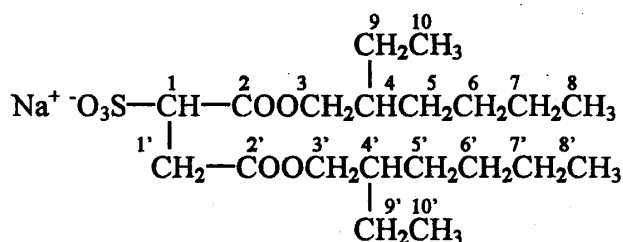
名工大 工 岡林博文・吉野明広

[はじめに] 界面活性剤の形成する分子集合体の1つとしてミセルや逆ミセルも広義には膜を有する集合体である。近年ではそれらを反応場として利用する例が数多く報告されており、CMC (臨界ミセル濃度) 以上の濃度での反応促進効果が報告されている。¹⁾ さらに、反応機構についても議論され、実用的にも応用されつつある。本稿ではミセルや逆ミセル場での反応を理解する上での指針を示すために、AOT(スキーム 1)を題材にして解説を加える。ここでの反応とは溶媒または可溶化水である水が直接関与する AOT 分子自身の水素-重水素交換反応と加水分解反応を指し、これらはミセルや逆ミセルの動的構造からくる水-油界面の性質を反映している。

[実験] [材料] 1,2-ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(エーロゾル OT、AOT) は市販品を文献の方法にしたがって精製した。精製した AOT は減圧デシケーター内で P₂O₅ 上で保管した。ベンゼン(純度 99%) と D₂O (同位体純度 99.75%) も市販品を使用した。ベンゼンは CaH₂ の存在下で還流し、使用直前に蒸留した。¹H NMR 化学シフトの温度依存性の測定のために AOT-C₆H₆-D₂O 系の試料溶液は以下のように調製した。AOT/C₆H₆ の原液(重量比で 1:1) に D₂O をマイクロシリンジで加え、[D₂O] / [AOT] のモル分率 (R) (試料 A, R=4.6, 5.0, 5.6, 7.2, 8.4 及び 11.2) は異なるように調製した。H-D 交換速度の測定のために AOT-C₆H₆-0.05 wt% NaOH-D₂O (4:4:X, X=0.8, 1.5 及び 2.0 の重さ, 試料 B) を調整した。

[NMR 測定] ¹H NMR スペクトルは Varian XL-200 分光計を 200 MHz で操作した。また、²H NMR は 30.71 MHz で操作した。¹H 化学シフト (ppm) は外部標準 (1M (CH₃)₃Si(CH₂)₃SO₃Na (DSS) / D₂O 溶液のキャピラリー) を用いた。重水素のスピン-格子緩和時間 (T₁) は反復回復フーリエ変換法によって測定された、これは π-(1/2) π パルスを使って、5.12 s の獲得時間、そして 4.00 s の遅延時間、0.00391 - 4.0 s (10-18 ポイント) の範囲での τ の値を変化させている。T₁ での誤差はそれぞれの T₁ の値の 3% 以内であった。さらに、¹³C NMR 化学シフト (内部基準: ベンゼン-d₆, 128.00 ppm) は Varian XL-200 NMR 分光計を 50.31 MHz で操作して測定した。

[AOT 分子の帰属] AOT 分子における炭素原子の配列の番号づけはスキーム 1 に示した。また、水素原子については直接についた炭素の番号によって表した。これらの全ての炭素および水素は既に NMR によって区別して帰属されており、それをもとに研究を行った。²⁾



(スキーム 1)

[親水基付近での相互作用] AOT-C₆H₆-D₂O 逆ミセルにおける D₂O 分子の挙動は ²H NMR によって特徴づけられる。³⁾ 図 1 から、²H 1/T₁ と R 値のプロットは 2 本の直線からなることが分かる。R < 6 での傾きが R > 6 より大きいことから、水分子の構造は束縛された結合水とバルクの水に近い自由水に区別される。同じく、AOT 分子の 2 と 2' の二つのカルボニル炭素は逆ミセルの親水基付近の相互作用の良いプローブとなる。AOT-C₆H₆-D₂O 系と AOT-C₆H₆-H₂O 系の ¹³C 1/T₁ の比較から水分子とカルボニル基の分子間の相互作用が計算される。⁴⁾ すなわち、観測される R_i(1/T₁) は分子内の寄与 R_{1A} と分子間の寄与 R_{1B} の和となる。H と D の分子間の寄与の理論的な定数の差 (1/16) から、

$$[R_1]_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) = [R_{1A}] + [R_{1B}] \text{ および、}$$

$$[R_1]_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O}) = [R_{1A}] + 1/16[R_{1B}]$$

の二式が成り立つ。これらを連立させて、それぞれ、[R_{1A}] と [R_{1B}] を得る。水を 20wt% 含む AOT-ベンゼン系の結果より、[R_{1A}] : [R_{1B}] は 2C=O に対し 91 : 9 となり、2'C=O に対して 77 : 23 となった。このことは、α 鎖の 2'C=O は β 鎖の 2C=O と比較して 3 倍程度水分子と強く結合していることを示す。AOT-*n*-heptane-水系での AOT 分子の 2 と 2' の ¹³C 化学シフトに対する水の添加効果から、2'C=O が水との水素結合によりある一定値に高磁場シフトするのに対し、2C=O では添加量に応じて高磁場シフトした。(図 2) すなわち、α 鎖の 2'C=O に結合した水分子は孤立し、一方、β 鎖の 2C=O についた水分子は自由水の水分子と相互交換している。

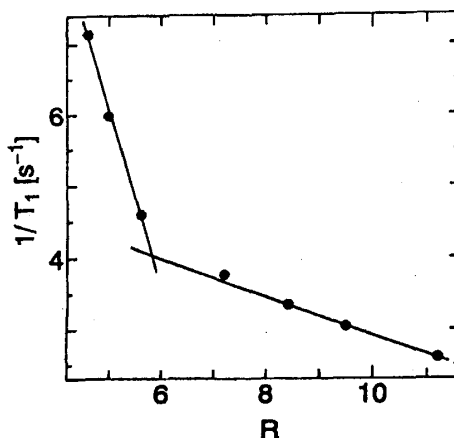


図 1. 試料 A の ²H 1/T₁ に対する R 値依存性

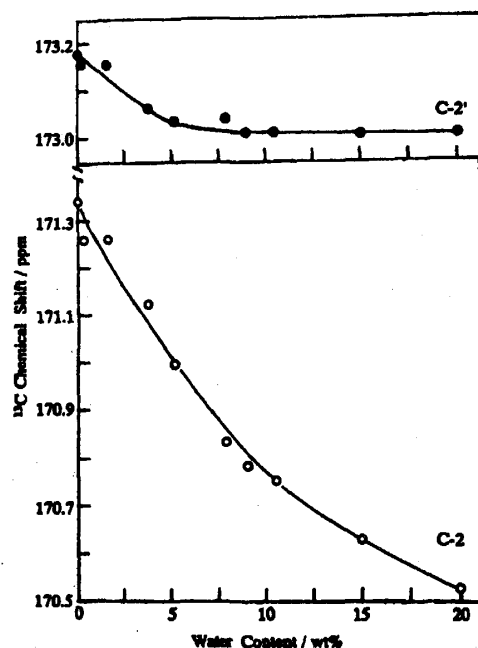


図 2. AOT-*n*-heptane-水系における 2 と 2' の ¹³C 化学シフトの含水量依存性

表 1. α 鎖および β 鎖の緩和時間 ¹³C T₁ 値と不斉による二次分裂 ΔS 値

	α	C3'	C4'	C5'	C6'	C7'	C8'	C9'	C10' ^a					
δ (ppm)	67.78	67.83	39.06	39.09	30.59	30.62	29.41	29.42	23.51	14.45	23.92	11.02	11.08	
ΔS (ppm)		0.05		0.03		0.02		0.01					0.06	
T ₁ (s)		0.293	0.288	0.459		0.409	0.416	0.614	0.610	1.026	2.155	0.388	1.686	1.708
		(0.010)	(0.011)	(0.004)		(0.002)	(0.004)	(0.004)	(0.007)	(0.016)	(0.022)	(0.002)	(0.012)	(0.025)
1/T ₁ ^{no}		1.879	1.912	1.173		1.599	1.572	1.171	1.178	0.714	0.378	1.889	0.471	0.465
NOR ^c		65	73	58		79	78	100		57	86	76	97	83
	β	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10 ^a					
δ (ppm)	68.94	68.99	39.03	39.12	30.55	29.35	23.44	14.34	23.85	11.19	11.29			
ΔS (ppm)		0.05		0.09					0.07		0.10			
T ₁ (s)		0.223	0.221	0.445	0.412	0.816	0.718	1.214	2.354	0.348	1.506	1.708		
		(0.006)	(0.004)	(0.004)	(0.006)	(0.038)	(0.002)	(0.007)	(0.024)	(0.028)	(0.018)	(0.028)		
1/T ₁ ^{no}		2.160	2.179	1.210	1.307	0.801	1.001	0.604	0.346	2.106	0.527	0.465		
NOR ^c		58	55	61		72	71	100	95	76	100	100		

^a Errors are listed in parentheses. ^b Corrected assignment from ref 14. ^c Normal NOE value (γ%, precision: 2%).

[逆ミセルの動的構造] AOT分子の特徴は3つの不斉炭素を持つことである。 ^1H や ^{13}C NMRスペクトルには α 鎖と β 鎖の区別だけでなくこの不斉炭素の効果が随所に現れる。⁵⁾ 表1の ΔS 値は不斉による化学シフトの二次分裂を示す。特に、その効果は α 鎖のC3', C4', C5', C6'と β 鎖のC3, C4, C9, C10に集中している。 $1/T_1^{\text{DD}}$ は実測値と核のオーバーハウザー効果より $1/T_1^{\text{DD}} = 1/T_1 \times \text{NOR} \div 100$ で計算され、分子の運動性についての良いプローブとなる。表1で、 $1/T_1^{\text{DD}}$ を各炭素毎に α 鎖と β 鎖について比較すると二次の分裂が現れている方の炭素の運動性の方が低いことが分かる。

NOESYやROESYスペクトルは隣の原子核との繋がりのみならず空間的に近い原子核の情報も与える。図3では、真のNOE交差ピークとして特に4'-9, 4'-10, 5'-9', 5'-10', 6'-9が観測され、また、極性基部分では3-8, 3-10, 3-8', 3-10', 3'-7', 3'-8'が観測された。このことは β 鎖のメチル基が α 鎖の根元の3'に近い事を示す。しかしながら、運動性の高い炭素についてはROESYを測定する必要が生じる。表2には観測された全ての真のROE交差ピークを示す。非常に強い4-4'の交差ピークはH4とH4'の水素の緊密な接触を示す。H4水素はH6'やH8'水素とH4'水素はH6, H7, H8水素と近接している。 α 鎖と β 鎖のC-H間の立体的近接のさらなる情報は $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NOE値から得られる。各々のH1, H3, H4, H9の水素が選択的に(低出力で)照射される時、C3'信号のNOE値は30~39%である。さらに、各々のH1', H3', H4'の水素への選択的照射からC3信号のNOE値は23~39%である。これらの

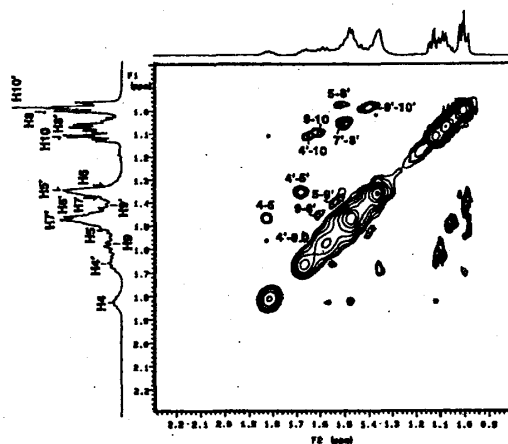


図3. AOT-C₆H₆-D₂O系のエチルヘキシル部分のNOESYスペクトル

表2. ROESYによる真のROE交差ピーク

Intrachain correlation		α -, β -interchain correlation			
α -chain	β -chain				
(1'-3') ^N	(1-3) ^N	(1-5) ^N	(3-5) ^N	(4-4) ^P	(5-8) ^N
(1'-7) ^N	(1-8) ^N	(1-7) ^N	(3-7) ^N	(4-6) ^N	(5-10) ^P
(3'-6) ^P	(1-10) ^N	(1-8) ^N	(3-8) ^N	(4-8) ^N	(5'-9) ^N
(3'-8) ^N	(3-8) ^N	(1'-3) ^N	(3'-5) ^P	(4'-6) ^N	(7'-8) ^N
(3'-10) ^N	(3-10) ^N	(1'-7) ^N	(3'-7) ^N	(4'-7) ^P	(7'-10) ^N
(5'-8) ^N	(5-8) ^N	(1'-8) ^N	(3'-10) ^N	(4'-8) ^P	(8'-9) ^P
(7'-10) ^P		(1'-10) ^N			(9'-8) ^P

* Only gemine ROE cross-peaks are listed. N: negative ROE, P: positive ROE.

選択的NOEの結果はC3'(またはC3)の炭素原子の β -鎖(または α -鎖)の極性基部分への接近を示している。H4(またはH4')水素の結果から、C4', C5', C6'(またはC4, C5, C6)の炭素原子のNOE値は21~33%(または21~29%)である。これもC4(またはC4')のメチル基のC4', C5', C6'(またはC4, C5, C6)セグメントへの α -鎖と β -鎖の接近を示している。特に、H3水素の照射下でのC7, C8炭素原子の13~19%の値は、 β 鎖のC7とC8部分の高い運動性によるH3水素への接近を意味している。これらの結果から、次のモデルが提案できる。 α 鎖のC3'-C4'-C5'-C6'は特にC3'-C4'軸回りの回転が束縛されてミセルの半径を形成している。しかし、 β 鎖のC3-C4軸回りの回転は束縛されておらず、C3-C4-C9-C10は折れ曲がって分子間の隙間を埋めている。

[逆ミセルでの界面活性分子の反応性] ^1H NMRや電気伝導度は分子集合体の存在状態の情報を与える。AOT逆ミセル系では ^1H NMRは343 Kでの構造変化を示唆した。電気伝導度からも323-353 Kの範囲で2つの存在状態が確認され、ピシナル結合定数の変化より、図4のような高温でのミセル断片の生成を仮定した。

AOT 分子自身の水素-重水素交換反応と加水分解反応については $^1\text{H-NMR}$ の積分値を用いた。その結果、 β 鎖の 2-カルボニル炭素の隣の C_1 炭素に付いた水素は NaOH 存在下で水分子と相互交換することがわかった。AOT 分子は、水溶性ミセルでは 0.005wt% の NaOH 存在下で重水素交換し、0.01wt% 以上では室温でさえも加水分解を起こした。可溶化水量を制御した逆ミセル系では、0.05wt% において同じく重水素交換し、この場合 80°C でも加水分解を起こさなかった。この事実は溶液構造から説明される。ミセルでは水中に親水基部分が開いて水分子が深く浸透するのに対し、逆ミセルでは疎水基は油層に開いてるが親水基は逆に中央に集まり水分子の浸透を妨げている。

AOT- C_6H_6 - D_2O 逆ミセル系の擬一次水素-重水素交換反応速度のアレニウスプロットを図5に示す。結果は 343 K で2つの領域 I と II に分けられ、領域 I では逆ミセル、領域 II ではミセル断片に対応した顕著な違いを示し、それぞれ、可溶化された D_2O の含量 R に強く依存した。領域 I では R が増加すると、全てのパラメータは増加する。(表3) 逆に、領域 II では R の増加は全ての値の減少を引き起こす。このような大きな違いは二種類の水と親水基の $2\text{C}=\text{O}$ と $2'\text{C}=\text{O}$ の性質の差に起因する。領域 I では R が小さいとき、 OD^- はまず $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 領域に局部的に濃縮される。よって、 $R < 6$ の時 ΔH^\ddagger 減少の原因となる。特に、 R が非常に小さい時の負の ΔS^\ddagger は $^1\text{C}-\text{H}$ 一重結合の破壊と $^1\text{C}-\text{D}$ 一重結合の生成が同時に起こる遷移過程による。 R が 6 に近づくと OD^- は次には $2\text{C}=\text{O}$ 領域から、最終的には $2'\text{C}=\text{O}$ 領域にまで影響を及ぼす。 $R > 6$ の時、水和殻の融合とウォータープールの生成が起こり、異なる結合部位間の OD^- アニオンの非局在化が ΔH^\ddagger の増加を引き起こす。この時、異なる結合部位間または結合水と自由水間的高速交換は増進し、均一系のような反応(例えば引き抜き反応)に代わる、そしてこれは ΔS^\ddagger を負から正へ変える。一方、領域 II のミセル断片においても局部的に濃縮された OD^- の影響は作用し、同様の反応機構が仮定できる。

以上の結果より、 $\text{H}-\text{D}$ 交換反応での逆ミセル触媒反応の性質は $323\text{--}343\text{ K}$ の範囲で R 値が 5.6 以下の時に最も顕著で、動的構造が反応に大きく影響していることが分かった。

[参考文献] 1) O'Connor, C. J. et.al. *J. Org. Chem.* 1973, 38, 3371. 2) Yoshino, A. et.al. *Colloids and Surfaces* 1992, 67, 67. 3) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 8418. 4) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 7036. 5) Yoshino, A. et.al. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 9592.

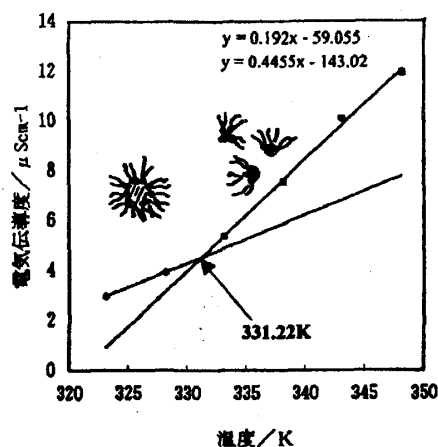


図4. AOT- C_6H_6 - H_2O 系の電気伝導度の温度依存性

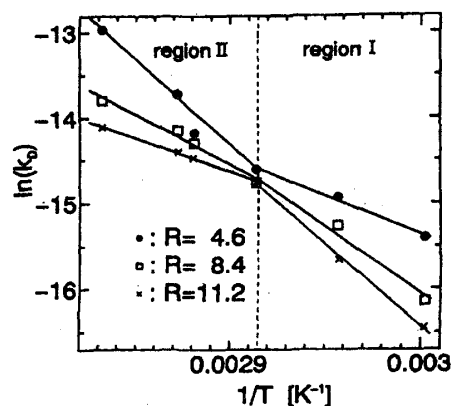


図5. AOT- C_6H_6 - D_2O 系の反応速度のアレニウスプロット

表3. AOT- C_6H_6 - D_2O 系の反応速度の熱力学パラメータ

region	R	E_a (kJ/mol)	log A	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/(K mol))
I	4.6	61.7	3.0	58.9	-197.3
	8.4	129.8	13.3	127.0	1.1
	11.2	159.1	17.8	156.3	86.0
II	4.6	155.4	17.3	152.5	75.8
	8.4	99.4	8.7	96.5	-88.0
	11.2	66.0	3.6	63.1	-185.3