

## 技術論文

## ピリジンの分配係数に及ぼす溶媒効果

川本 博<sup>®\*</sup>, 高澤 嘉一<sup>\*</sup>, 柳 裕生<sup>\*</sup>

## Solvent Effect on Partition of Pyridine

Hiroschi KAWAMOTO, Yoshikatsu TAKAZAWA and Hiroki YANAGI<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376

(Received 12 September 1996, Accepted 24 October 1996)

The partition coefficients of pyridine between an organic solvent and the aqueous phase were rationalized by using the newly-proposed equation, which was derived on the basis of the concept of regular solution theory.

**Keywords :** partition coefficient; pyridine; regular solution theory.

## 1 緒 言

溶媒抽出の分野で溶質の二相間分配係数は有機溶媒の種類によって変化し、その現象は正則溶液論を用いて説明されてきた<sup>1)</sup>。正則溶液論は溶質と溶媒の相互作用、サイズ適合性を勘案した理論であるが、後述するように正則溶液論から誘導された分配係数の式ではサイズ適合性の項が欠落している。一方、ピリジンはキレート抽出で協同効果試薬としては用いられる中性配位子である<sup>2)</sup>。ピリジンの二相間分配挙動を解明し、分配係数を定式化することは協同抽出による分離分析法を体系化するために重要な作業である。そこで、著者らはピリジンの分配係数を測定し、得られた実験結果に正則溶液論を適用したが失敗に帰した。その原因は分配係数の式にサイズ適合性が考慮されていないためである。自由エネルギーの直線関係の概念に基づいて<sup>3)</sup>、分配係数に溶質-溶媒間相互作用及びサイズ適合性の双方を導入した式を導き、得られた式にピリジンの分配係数を応用して満足できる結果を得たので報告する。

## 2 理 論

## 2・1 分配係数の定式化

正則溶液論によれば、溶質 B を溶媒 A に溶解した場合、B の活量係数  $\gamma_B$  は Hildebrand-Scatchard 式で

$$RT \ln \gamma_B = V_B \phi_A^2 (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1)$$

となる<sup>4)</sup>。但し、 $V$ 、 $\phi$  及び  $\delta$  はそれぞれモル容積、容積分率及び溶解パラメーターを示す。溶質の熱力学的分配係数  $K_d$  は活量  $a$  を用いて

$$\log K_d = \log \frac{a_{B,org}}{a_{B,aq}} \quad (2)$$

で定義される。但し、添え字 org 及び aq はそれぞれ有機相及び水相を意味する。溶質のモル分率  $X_B$  を用いて  $a_B = \gamma_B X_B$  であるから、式(1)と式(2)から

$$\begin{aligned} \log K_d &= \log \frac{X_{B,org}}{X_{B,aq}} \\ &= \log K_d - \frac{V_B (\delta_{A,org} - \delta_B)^2}{2.30 RT} + \frac{V_B (\delta_{A,aq} - \delta_B)^2}{2.30 RT} \quad (3) \end{aligned}$$

が得られる。但し、溶質は微量成分であるとの条件から  $\phi_A = 1$  とした。式(3)の右辺第3項は水相に関するもので定数であり、 $\log K_d$  も定数であるから、分配係数

<sup>\*</sup> 群馬大学工学部応用化学科: 376 群馬県桐生市天神町 1-5-1

$\log K_d$  を  $(\delta_{A,org}-\delta_B)^2$  に対してプロットすれば直線関係が得られるはずである. 文献<sup>4)</sup>にまとめられている  $\delta$  値を用いて, 溶質がピリジンである場合に関して検討した結果, 式(3)は成立しないことが分かった. その原因は式(3)に溶質-溶媒間のサイズ適合性がないためである.

溶質と溶媒の相互作用のパラメーターは  $x=(\delta_{A,org}-\delta_B)^2$  で, サイズ適合性のパラメーターは  $y=V_B/V_{A,org}$  とすることができる.  $\log K_d$  は有機溶媒の種類によって変化する変数であり, 未知の溶媒まで含めれば  $\log K_d$  は連続変数である. すなわち,  $\log K_d$  は  $x$  と  $y$  の関数で,

$$\log K_d=f(x,y) \quad (4)$$

とする. 式(4) から

$$d \log K_d = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (5)$$

が得られる. 基準状態を ref とすれば式(5) は

$$\log K_d - \log K_{d,ref} = \frac{\partial f}{\partial x} (x - x_{ref}) + \frac{\partial f}{\partial y} (y - y_{ref}) \quad (6)$$

となる.  $K_d/K_{d,ref}$  は相対的な分配係数で, その絶対値は

$$\log K_d = \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y \quad (7)$$

で表される. 式(7) は

$$\log K_d = \frac{\partial f}{\partial x} (\delta_{A,org}-\delta_B)^2 + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{V_B}{V_{A,org}} \quad (8)$$

である.  $(\partial f/\partial x)$  は溶質-溶媒相互作用のみに感応する定数であり,  $(\partial f/\partial y)$  は有機溶媒のサイズのみに感応する定数項である.  $\delta$  と  $V$  の値は文献 4 に記載された既知変数で,  $\log K_d$  が判明すれば式(8)の妥当性が検討できる.

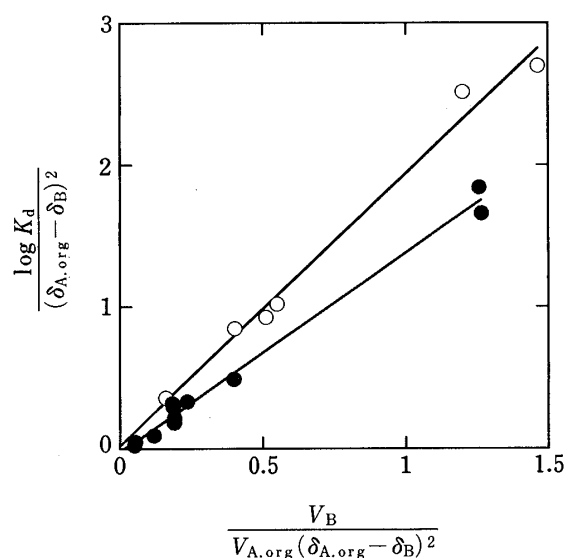
### 3 結果及び考察

#### 3・1 ピリジンの分配係数

著者らが測定した室温 ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) でのピリジンの分配係数を Table 1 にまとめて示した. 但し,  $K_d$  はモル分率表示での値である. 式(8)を書き換えて

$$\frac{\log K_d}{(\delta_{A,org}-\delta_B)^2} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{V_B}{V_{A,org}(\delta_{A,org}-\delta_B)^2} \quad (9)$$

を得る. 式(8)が妥当ならば, 式(9)に従って左辺の値を  $V_B/V_{A,org}(\delta_{A,org}-\delta_B)^2$  に対してプロットすれば直線関係が得られるはずである. Fig. 1 に示したように, プロットはいずれも直線 A と B 上に位置し, 式(8)



**Fig. 1** A plot of  $\log K_d(\delta_{A,org}-\delta_B)^{-2}$  against  $V_B/V_{A,org}(\delta_{A,org}-\delta_B)^{-2}$   
○: group A; ●: group B

Table 1  $\log K_d$  values

| No. | Organic solvent           | $\log K_d$ | Group |
|-----|---------------------------|------------|-------|
| 1   | Pentane                   | 0.334      | B     |
| 2   | Hexane                    | 0.549      | B     |
| 3   | Cyclohexane               | 0.584      | B     |
| 4   | Benzene                   | 1.903      | A     |
| 5   | Toluene                   | 1.080      | B     |
| 6   | <i>o</i> -Xylene          | 1.073      | B     |
| 7   | Ethylbenzene              | 1.151      | B     |
| 8   | Mesitylene                | 1.297      | A     |
| 9   | Methyldichloride          | 1.657      | B     |
| 10  | Ethylenedichloride        | 1.491      | B     |
| 11  | Chloroform                | 1.814      | A     |
| 12  | Propylchloride            | 1.055      | B     |
| 13  | Trichloroethylene         | 1.103      | B     |
| 14  | Carbon tetrachloride      | 0.815      | B     |
| 15  | Chlorobenzene             | 1.470      | A     |
| 16  | Bromobenzene              | 1.608      | A     |
| 17  | <i>o</i> -Dichlorobenzene | 1.323      | A     |

が成立することが分かる. 直線 A から

$$\log K_d = 0.0314(\delta_{A,org}-\delta_B)^2 + 1.907 \frac{V_B}{V_{A,org}} \quad (10)$$

が得られ, 直線 B は

$$\log K_d = -0.0269(\delta_{A,org}-\delta_B)^2 + 1.406 \frac{V_B}{V_{A,org}} \quad (11)$$

を与える. ここで, 直線 A 上にプロットされる有機溶

媒をグループ A とし, 直線 B のそれをグループ B に分類して, 分類の結果は Table 1 に付記した. Fig. 1 に見られるように, 直線 A 及び B の両者共にほぼ原点を通り, プロットの誤差範囲内で  $(\delta_{A,org} - \delta_B)^2$  の係数に有意の差はない. すなわち  $\log K_d$  に対する溶質-溶媒相互作用の寄与は小さく,  $\log K_d$  の値はそのほとんどがサイズ適合性によって決定されていることが分かる. しかし  $\log K_d$  を定式化する目的には溶質-溶媒相互作用を示す  $(\partial f / \partial x)(\delta_{A,org} - \delta_B)^2$  の項が不可欠で無視できない. 一方, サイズ適合性の指標である  $V_B V_{A,org}^{-1}$  の係数はグループ B よりグループ A のほうがわずかに大き

いが, その理由に関しては現在のところ不明である. 結論として, 微量成分の二相間分配係数は溶質-溶媒相互作用とサイズ適合性を考慮すれば定式化できることが分かった.

## 文 献

- 1) 赤岩英夫, 川本 博: ぶんせき (*Bunseki*), **1976**, 375.
- 2) 赤岩英夫: “抽出分離分析法”, (1973), (講談社).
- 3) P. R. Wells: *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).
- 4) A. F. M. Barton: *Chem. Rev.*, **75**, 731 (1975).

## 要 旨

17 種類の有機溶媒を用いてピリジンの二相間分配係数 ( $K_d$ ) を測定した. 更に, 正則溶液論の概念を用いて溶質-溶媒相互作用とサイズ適合性を取り入れた式を誘導し,  $\log K_d$  を定式化してピリジンの分配挙動を定量的に説明した.