

陽荷電ミセル界面に可溶化された 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールとバナジウム(V) との錯形成反応速度

小原 人 司*

(1977 年 2 月 25 日受理)

荷電ミセル界面における錯形成反応の機構をストップフロー法で速度論的に検討した。第4級アンモニウム塩による 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールの可溶化曲線から配位子は荷電ミセル界面近傍に存在し、ここが反応場であると推測された。錯形成速度定数の第4級アンモニウム塩濃度依存性より大部分の配位子はその錯形成基を荷電ミセル界面に向けて配向しており、このような状態の配位子とバナジウム(V) との錯形成速度は第4級アンモニウム塩の親水性頭部構造に依存することを認めた。又、錯形成速度定数の pH 依存性及び錯形成速度に対するミセル電荷の静電的效果からバナジウム(V) の主反応成分は中性の分子種、 HVO_3 であることを示した。

1 緒 言

近年、界面活性剤の形成する微視的に不均一なミセル界面は特異な反応の場として注目され、各分野で種々検討されている¹⁾²⁾。著者らもこれまで分析化学的応用を目的として、荷電ミセル界面における錯形成反応を中心に、これに関連する基礎的事項を平衡論的に検討してきた^{3)~5)}。その結果、多重錯体生成の第4級アンモニウム塩濃度依存性や流動二色性スペクトル測定から、第4級アンモニウム塩の高濃度領域においてはミセル電荷によって配位子の錯形成基が拘束されるため、ミセルイオン濃度の増加とともに多重錯体の生成が抑制されることなどを認めた⁴⁾。

本報では、荷電ミセル界面近傍における錯形成反応の機構の詳細を明らかにするため、水に難溶性の 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (以下、PAN と略記) を取り上げ、第4級アンモニウム塩の形成するミセルに可溶化された PAN とバナジウム(V) との錯形成反応を水溶液系で行い、錯形成反応に対する第4級アンモニウム塩の挙動、特に、ミセルイオンによる錯形成基の拘束及び可溶化された配位子の荷電ミセル界面における存在状態などについて速度論的に検討した。これらの結果について報告する。

2 実験 法

2.1 装 置

錯形成速度の測定：反応速度の測定は二種の異なる溶液を高速混合した後、直ちにその混合液の流れを止め、セル内で起こる反応の進行状態を光学的に追跡するストップフロー法によって行った。装置はユニオン技研製のストップフロー分光光度計 RA-1100 型を使用し、これとデジタルメモリー装置 RA-108S、東芝電気(株)製シンクロスコープ 257 及び日立製作所製卓上自動平衡記録計などを組み合わせて測定した。なお、測定温度は $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ である。

吸収スペクトルの測定：可視部吸収スペクトルは島津製作所製ダブルビーム分光光度計 UV-200 と卓上自動平衡記録計 U-125MU を用いて室温で測定した。

pH：pH の測定は東亜電波製 HM-9A 形ガラス電極 pH メーターによって行った。

2.2 試 薬

バナジウム(V) 溶液：和光純薬製メタバナジン酸アンモニウムを純水に加温溶解し、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液を調製した。実験に際しては、これを純水で希釈して用いた。

PAN の第4級アンモニウム塩溶液：同仁薬化製のテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩を純水に溶解して $4.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液を調製し、これに、PAN を添加した後、温度 $(50 \sim 60)^\circ\text{C}$ で、 $(20 \sim 30)$ 時間程度かくはんして可溶化させた。なお、PAN の濃度は $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ である。

* 北九州工業高等専門学校化学工学科：福岡県北九州市小倉南区大字志井 140

3 実験結果及び考察

3.1 第4級アンモニウム塩による PAN の可溶化曲線

水に難溶性の PAN は第4級アンモニウム塩の形成するミセルにかなりの程度可溶化される。まず、第4級アンモニウム塩による PAN の可溶化曲線を作成するため、各種濃度のテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩を用い、温度 $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ で可溶化平衡に達成させ、PAN の 470 nm における吸光度から可溶化された PAN 濃度の分析を行った。その結果を Fig. 1 に示す。一定量の第4級アンモニウム塩に可溶化される PAN の量はミセルイオン濃度とともに増して一定値に達する傾向を示し、Fig. 1 の第4級アンモニウム塩濃度領域では、PAN は荷電ミセル界面付近に単分散状で可溶化され、ミセル内部の疎水領域へは進入していないようである。

3.2 荷電ミセル界面近傍における錯形成反応

第4級アンモニウム塩の共存する水溶液系においてバナジウム(V) と PAN との錯体の吸収スペクトルを測定した結果は Fig. 2 に示すとおりで、560 及び 615 nm に吸収極大波長を持つ。これはクロロホルムに抽出された錯体⁶⁾ と比べると、短波長側の吸収帯はブルーシフトし、長波長側のその強度が低下することを認めた。

バナジウム(V) と PAN との錯形成反応の pH, PAN 濃度及び第4級アンモニウム塩濃度依存性について検討した結果、錯体は pH 3.2~3.9, $\text{PAN} > 1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$

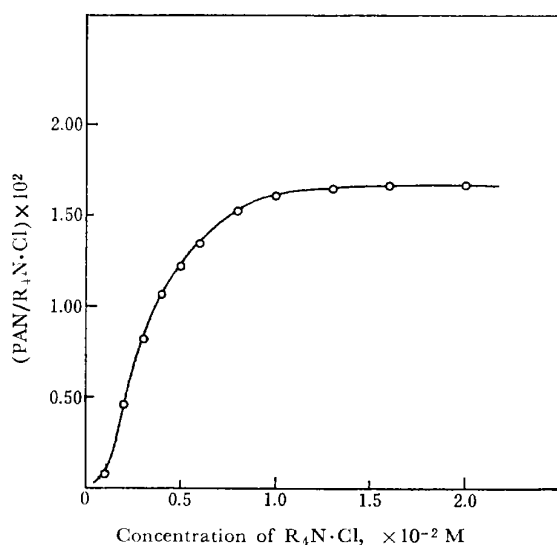


Fig. 1 Solubilization of PAN with tetradecyldimethylbenzylammoniumchloride at 20°C

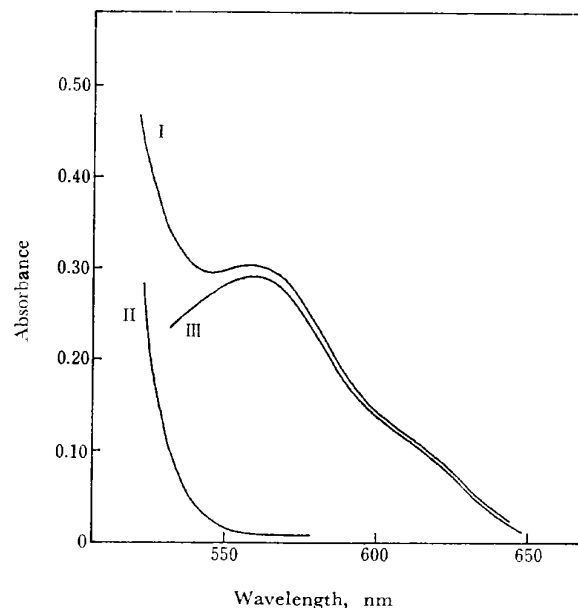


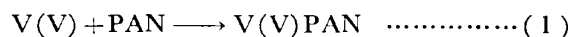
Fig. 2 Absorption spectrum of vanadium(V) complex with PAN

pH : 3.38; vanadium(V) : $2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$; PAN : $1.50 \times 10^{-4} \text{ M}$; Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride : $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$; I : V(V)-PAN chelate; II : PAN; III : V(I)-(II), (Reference : water)

及び $R_4N^+Cl^- > 0.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ で一定最大の吸光度を示し、錯形成反応はこれらの条件の下で定量的に進行することを知った。

3.3 錯形成反応速度定数の波長及び配位子濃度依存性

ミセルイオンの共存する水溶液系で生成したバナジウム(V) と PAN との錯体の組成は平衡論的検討の結果 1:1 であることを認めた。従って、バナジウム(V) と PAN との錯形成反応を



とすると、錯形成速度は

$$\frac{d[\text{V(V)PAN}]}{dt} = k_{(\text{H}, \text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-)} [\text{V(V)}] \cdot \Sigma[\text{PAN}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

で示される。反応条件を $\Sigma[\text{V(V)}] \ll \Sigma[\text{PAN}]$ とすれば、式 (1) は擬一次反応となる。

$$k_{\text{obsd}} = k_{(\text{H}, \text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-)} \cdot \Sigma[\text{PAN}] \quad \dots\dots\dots (3)$$

pH 3.38 の酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液 (0.04 M) を含む各種濃度の PAN-第4級アンモニウム塩溶液とバナジウム(V) 溶液とを混合し、560nm における吸光度の変化を追跡した。その結果、錯形成反応はいずれも擬一

次反応速度式に従い、式(3)の条件錯形成反応速度定数は Fig. 3 に示すように測定波長に依存しないことを認めた。又、 k_{obsd} と PAN 濃度との関係は Fig. 4 に示すとおりで、原点を通る直線関係が得られた。なお、錯形成速度は緩衝液濃度 (0.03~0.1)M でほぼ一定であ

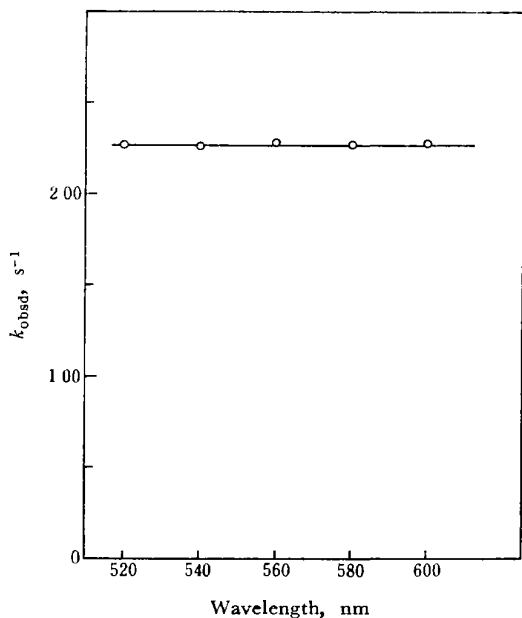


Fig. 3 Relationship between rate constants and wavelengths

pH : 3.85; Vanadium(V) : 1.00×10^{-5} M; PAN : 2.32×10^{-4} M; Tetradecyl dimethylbenzylammonium chloride : 1.85×10^{-2} M

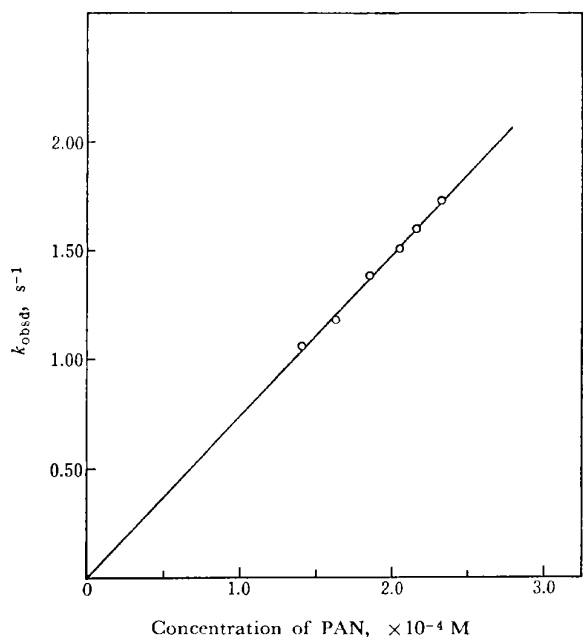


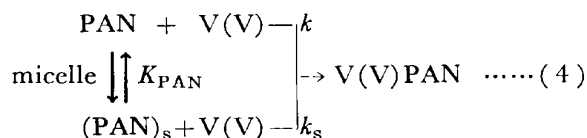
Fig. 4 Conditional rate constants as a function of PAN concentration

pH : 3.38; Vanadium(V) : 1.00×10^{-5} M; Tetradecyl dimethylbenzylammonium chloride : 1.85×10^{-2} M

った。

3.4 第4級アンモニウム塩の親水性頭部構造及びその濃度

イオン性ミセル共存系でのバナジウム(V)-PAN 錯体の見掛けの錯形成速度は第4級アンモニウム塩濃度に依存する。そこで、この錯形成反応機構を検討するため、次のような反応系を考える。



すなわち、ミセル溶液に可溶化された PAN は荷電ミセル界面近傍に存在し、その一部は錯形成基を荷電ミセル界面に向けて配向していると考え、そのような状態の配位子を $(\text{PAN})_s$ で示す。従って、式(4)の錯形成速度式は

$$\frac{d[\text{V(V)PAN}]}{dt} = k[\text{V(V)}][\text{PAN}] + k_s[\text{V(V)}][(\text{PAN})_s] \quad \dots (5)$$

となる。第4級アンモニウム塩によって錯形成基を拘束された配位子と遊離のそれとの間の平衡定数を



$$K_{\text{PAN}} = \frac{[(\text{PAN})_s]}{[\text{PAN}][\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]}$$

$$\sum[\text{PAN}] = [\text{PAN}] + [(\text{PAN})_s] \quad \dots (7)$$

とすると、式(5)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{V(V)PAN}]}{dt} &= \frac{k + k_s \cdot K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]}{1 + K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]} \cdot [\text{V(V)}] \cdot \sum[\text{PAN}] \quad \dots (8) \end{aligned}$$

$$k_{\text{obsd}} = k_{\text{H}} \cdot \frac{k + k_s \cdot K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]}{1 + K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]} \cdot \sum[\text{PAN}] \quad \dots (9)$$

$$k_{\text{H}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \cdot \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}$$

ここで、 K 及び K_1 , K_2 はそれぞれ式(12), (14)の平衡定数である。

本報では式(9)の未知の定数 k , k_s 及び K_{PAN} を規格化曲線法を用いて算出した⁷⁾。その結果を Table 1 に示す。なお、これらの諸数値を用いて算出した理論曲線と実験値との比較を Fig. 5 に示した。

Table 1 Complexation rate of vanadium (V) with PAN at the neighborhood of charged micelle surface

Surfactants	Rate constants ($M^{-1} s^{-1}$)		$K_{PAN} (M^{-1})$
	k_s	k	
Tetradecyl dimethylbenzyl ammonium chloride	1.4×10^3	7.9×10^4	6.3×10^2
Hexadecyl pyridinium chloride	6.8×10^3	1.8×10^5	1.9×10^3

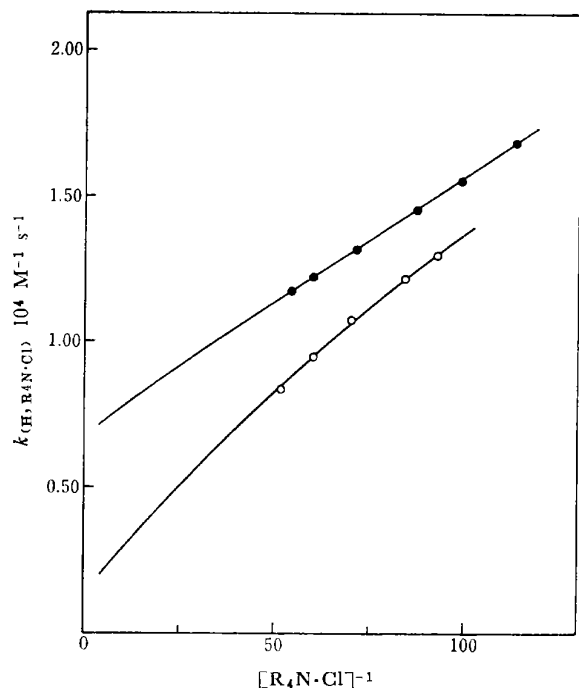


Fig. 5 Determination of rate constants k , k_s and K_{PAN} at 25°C

—○— Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride;
—●— Hexadecylpyridinium chloride; Solid lines denote the theoretical curves calculated with values shown in Table 1

Fig. 1 に示す PAN の可溶化曲線などから配位子は荷電ミセル界面近傍に存在し、ここが反応の場と推測される。又、錯形成速度定数の第 4 級アンモニウム塩濃度依存性から、大部分の配位子はその錯形成基をミセル界面に向けて配向していることを認めた。これらは先に平衡論的に検討したベリリウムとクロムアズロール S との錯形成反応に対する第 4 級アンモニウム塩濃度の影響や流動二色性スペクトル測定の結果とも一致する⁴⁾。

以上述べたように、荷電ミセル界面を反応場とする場合、錯形成反応速度はミセル界面近傍における配位子の存在状態に依存する。そこで、親水性頭部構造の異なるヘキサデシルピリジニウム塩を用い、先のテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩系での錯形成反応速度

と比較した。その結果を Table 1 及び Fig. 5 に示す。錯形成速度定数 k , k_s はいずれもテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩の場合より大きい。つまり、親水性頭部構造の小さいヘキサデシルピリジニウム塩のほうが反応成分の接近を容易にするものと推測される。

3.5 錯形成速度定数の pH 依存性と反応成分との関係

バナジウム(V) と PAN との錯形成反応速度定数は Fig. 6 に示すように水素イオン濃度に依存する。Fig. 6 から明らかなように錯形成速度定数は pH 3.8 付近で極大を示し、これより酸性及びアルカリ性側ではいずれも小さくなる。これはバナジウム(V) が pH 3.5~3.8 で分子種 HVO_3 として存在している割合が大であることと類似の傾向を示す。

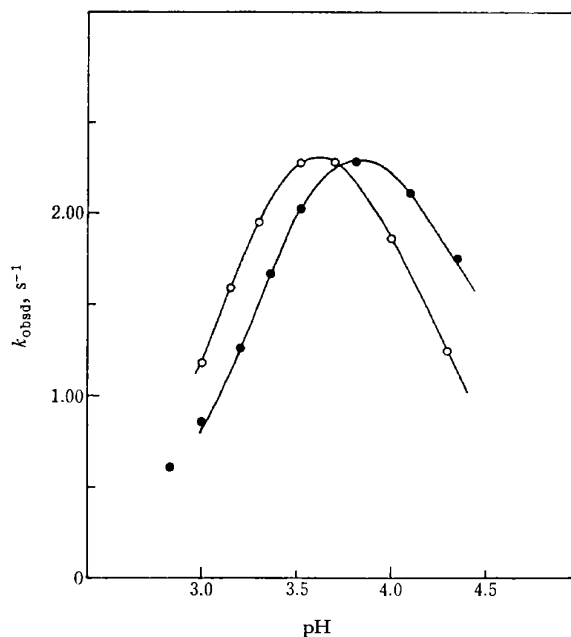
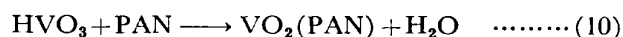


Fig. 6 Dependence of rate constants on hydrogen ion concentrations

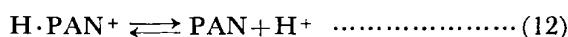
—○— Values calculated from eq. (18); —●— Observed values; Tetradecyl dimethylbenzylammonium chloride : $1.85 \times 10^{-2} M$; PAN : $2.315 \times 10^{-4} M$

そこで、本項では PAN と錯形成を行うバナジウム(V) の反応成分を明らかにするため、錯形成速度定数の水素イオン濃度依存性について検討した。錯体がクロロホルムに抽出されることなどを考慮してバナジウム(V) と PAN との錯形成反応を次のように仮定する。



$$\frac{d[VO_2(PAN)]}{dt} = k_{(R_4N \cdot Cl)} [HVO_3] [PAN] \quad \dots (11)$$

PAN は酸性溶液中でプロトン付加を受け⁹⁾¹⁰⁾, 又, 実験条件下では PAN の水酸基の解離は無視しうる.

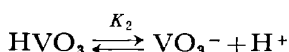
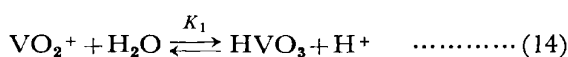


$$K = \frac{[\text{PAN}][\text{H}^+]}{[\text{H} \cdot \text{PAN}]} = 1.35 \times 10^{-8}$$

従って, $\Sigma[\text{PAN}] \gg \Sigma[\text{V(V)}]$ では遊離の PAN 濃度は

$$[\text{PAN}] = \frac{\Sigma[\text{PAN}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

となる. 一方, バナジウム(V)は低濃度領域では VO_2^+ , HVO_3 及び VO_3^- などの状態で溶存し, これらのイオン種間には次の平衡関係が存在する⁹⁾. ($K_1: 6.31 \times 10^{-4}$, $K_2: 1.66 \times 10^{-4}$)



全バナジウム(V) 濃度は

$$\Sigma[\text{V(V)}] = [\text{VO}_2^+] + [\text{HVO}_3] + [\text{VO}_3^-] \quad \dots\dots\dots (15)$$

であるので, バナジウム(V) の中性分子種の濃度は次式で与えられる.

$$[\text{HVO}_3] = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \cdot \Sigma[\text{V(V)}] \quad \dots\dots\dots (16)$$

従って, 式 (11) に (13) 及び (16) を代入すると, 錯形成反応速度は次式で示される.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{VO}_2(\text{PAN})]}{dt} &= k_{(\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl})} \frac{\Sigma[\text{PAN}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \cdot \frac{K_1[\text{H}^+] \cdot \Sigma[\text{V(V)}]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \\ &= k_{\text{obsd}} \cdot \Sigma[\text{V(V)}] \quad \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$$k_{\text{obsd}} = k_{(\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl})} \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \cdot \frac{K_1[\text{H}^+] \cdot \Sigma[\text{PAN}]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ただし,

$$k_{(\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl})} = \frac{k + k_s \cdot K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]}{1 + K_{\text{PAN}}[\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl}]}$$

式 (18) は錯形成反応速度定数の pH 依存性を示すもので, 実測値と比較するため, $k_{(\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl})} = 2.44 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ として各種 pH における錯形成速度定数を算出した. な

お, $k_{(\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Cl})}$ の値は Fig. 6 の錯形成速度定数の実測値と計算値のそれぞれの最大値が等しいとして決定した.

以上のようにして算出されたバナジウム(V) と PAN との錯形成速度定数の計算値を実測値とともに Fig. 6 に示す. 実測値は理論曲線と比較して約 0.2pH 単位アルカリ性側にずれるが, 両者の pH 依存性は類似している. 先に指摘したように, 錯体の組成が 1:1 であることあるいはクロロホルムのような極性の低い溶媒に抽出され, 更に PAN が 3 座配位子であることなどを考慮すると, 錯形成反応は式 (10) で示されるように進行し, 錯形成反応に関与するバナジウム(V) の主反応成分は HVO_3 と推定される. これは本錯形成反応が pH 3.2~3.9 において定量的に進行することや, pH 3.5~3.6 付近におけるバナジウム(V) の溶存種が主に HVO_3 であることから妥当のようである.

3.6 錯形成速度に対するミセルイオンの静電的効果

陽イオン界面活性剤溶液に可溶化された PAN とバナジウム(V) との錯形成反応において, ミセル界面に錯形成基を向けた配位子の錯形成速度定数 k_s と錯形成基をミセル界面と反対方向の溶液側に向けた配位子の k との比, すなわち, k_s/k は Table 2 に示すようにバナジウム(V) に対しては 0.018 であるが, 陽電荷を持つ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ と PAN との錯形成反応に対しては 0.0012 で¹¹⁾, これらの値は両者でかなり異なる. 一方, ミセル電荷と攻撃するイオン種の符号が同じ場合, 錯形成速度はミセルの静電的効果のため両電荷の符号が異なる系に比べてかなり小さい¹²⁾. 又, ミセル電荷の影響は k より k_s のほうが大であると推測されるので, Table 2 の結果から錯形成反応に関与するバナジウム(V) の反応成分は VO_2^+ よりむしろ無電荷の HVO_3 のほうが妥当で, これは先の錯形成速度定数の pH 依存性の結果とも一致する.

Table 2 Electrostatic effect of micelle on complexation rates

Reactants for PAN	Rate constants ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		$\frac{k_s}{k}$
	k_s	k	
Vanadium (V)	1.4×10^3	7.9×10^4	0.0180
Copper (II)	8.6×10^2	6.9×10^5	0.0012

Tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride was used as a quaternary ammonium salt.

文 献

- 1) 上野景平: 本誌, 20, 736 (1971).

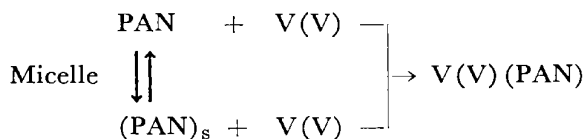
- 2) 田伏岩夫：化学増刊，**62**，p. 33 (1974)，(化学同人)。
- 3) 石橋信彦，小原人司：表面，**10**，20 (1972)。
- 4) 小原人司：本誌，**23**，39(1974)；**24**，525(1975)。
- 5) 小原人司：北九州高専研究報告，**9**，15 (1975)。
- 6) F. W. Staten, E. W. D. Huffman : *Anal. Chem.*, **31**, 2003 (1959)。
- 7) 日本分析化学会編：“錯形成反応”，p. 158(1974)，(丸善)；大滝仁志：化学の領域，**22**，841(1968)。
- 8) 日本化学会編：“実験化学講座”，続 6，p. 158 (1965)，(丸善)。
D. Dyrssen, T. Sekine : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 981 (1964)。
- 9) R. G. Anderson, G. Nickless : *Analyst*, **92**, 207 (1967)。
- 10) 和田弘子，中川元吉：日化，**85**，549 (1964)。
- 11) 小原人司：北九州高専研究報告，**10**，1 (1977)。
- 12) 小原人司：本誌，**25**，350 (1976)。

☆

Complexation rate of vanadium(V) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol solubilized on the surface of positively charged micelle. Hitoshi KOHARA (Department of Chemical Engineering, Kitakyushu Technical College, 140, Shii, Kokuraminami-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka)

The kinetics has been investigated for the complexation reaction between vanadium(V) and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the presence of charged micelle by means of stopped-flow method. The complexation rate depends on the concentration of the surfactant in solutions containing micelle ion formed from tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride. The complexation of vanadium(V) with PAN proceeds through the following

two pathways;



From the solubilization curve of PAN, it was shown that PAN solubilized in the tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride is presumed to be existent in the neighborhood of the charged micelle surface. In addition, as the kinetic constants of complexation depend on the quaternary ammonium salt concentration, it is assumed that the chelating group of ligand is directed to the surface of micelle. Complexation rate of vanadium(V) with such ligand is affected by the hydrophilic head structure of quaternary ammonium salt, and the complexation rate at the surface of micelle formed from hexadecylpyridinium chloride is larger than the system containing tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride. It is deduced that the main reactant of vanadium(V) is a neutral species, HVO_3 , from the observation about the pH dependence of the rate constant and the electrostatic effect of the micelle charges for the complexation rate.

(Received Feb. 25, 1977)

Keywords

Complexation rate

Micelle

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol

Quaternary ammonium salt

Vanadium(V)

化学的酸化法による水中有機性炭素量の測定

中嶋 邦雄*

(1977年5月27日受理)

ガラスアンブルに封入した試料水を化学的に酸化して水中の全有機性炭素 (TOC) 量を測定する方法において、種々の基礎実験の検討並びに実際試料への適用を行った。

炭素量の測定の際、炭素、1 ppm 以下の試料はピーク高さを、それ以上の試料はピーク面積を用いて好結果を得た。又ピーク面積を用いた場合、実際試料と標準液を必ずしも同一量にする必要はなかった。酸化剤としては過硫酸カリウムが過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムより、又無機性炭素の除去剤では硫酸がリン酸や塩酸より優れていた。人工海水の成分は炭素の測定に影響しなかった。本法による検出限界は 3 ppb であった。本法と迅速燃焼酸化-赤外線法を人工廃水の原水と処理水について比較検討した。

* 工業技術院名古屋工業技術試験所：愛知県名古屋市北区平手町 1-1