荷電ミセル界面での多重錯体の生成に対する有機溶媒効果

小 原 人 司*

(1974 年 11 月 22 日受理)

ミセル荷電面を反応場とする多重錯形成反応に対する有機溶媒効果について検討した。

第4級アンモニウム塩の高濃度領域においてはミセルイオン濃度の増加とともに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多重錯体が生成しにくくなる。この場合、エタノールやアセトンなどの有機溶媒を共存させると、このミセルイオンによる錯形成基の拘束が抑制され、錯形成速度の増大とともに多重錯体の生成が容易になる。この有機溶媒効果は塩化カリウムなどの添加によって対イオン濃度を増加させた場合にもみられる、エタノールが共存すると多重錯体の定量的に生成する第4級アンモニウム塩濃度領域が拡大され、又、難溶性の会合体が生成しにくくなるなど、この種の分析法の改良に役立つことを認めた。

1 緒 言

近年、第4級アンモニウム塩の形成するミセルイオン共存系での錯形成反応を利用する高感度吸光光度分析法が開発され、各種金属イオンの分析法が検討されている^{1)~5)}。この際、分析操作条件として、錯体の吸光度が第4級アンモニウム塩濃度に影響されない最適濃度領域が求められるわけであるが、第4級アンモニウム塩濃度が低いと難溶性イオン会合体を生成しやすく、再現性が劣るなど不都合な場合がある。他方、第4級アンモニウム塩濃度が増すと錯体の吸光度が低下する傾向にある^{6)~9)}。

本報では、この種の分析法としての問題点を明らかにし、又改善するため、多重錯形成反応と第4級アンモニウム塩の種類及びその濃度との関係について調べ、更に、電荷集合体共存系での錯形成反応に対する有機溶媒効果を錯形成反応機構と関連させながら検討した。

2 実 験 法

2.1 装 置

吸収スペクトル：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 と卓上形自動平衡記録計 U-125 MU を用いて室温で測定した。

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

2.2 試 薬

ベリリウム標準溶液：キシダ化学社製の特級硫酸ベリ

リウムを塩酸 2.0 ml に溶解し、これを純水で 100 ml に希釈して用いた。

クロムアズロール S：同仁薬化製クロムアズロール S を純水に溶解し、 $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$ 溶液として用いた。

第4級アンモニウム塩溶液：東京化成、同仁薬化製のアルキルジメチルベンジルアンモニウム、アルキルトリメチルアンモニウム及びアルキルピリジニウムの塩化物を水から再結晶を行った後、真空乾燥したものを純水に溶解して所定の濃度の溶液を作成した。その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

2.3 実験操作

本実験では、第4級アンモニウム塩共存系での錯形成反応に対する有機溶媒などの影響を検討するため、特に各種試薬の添加順序に留意し、次のように定めた。

各種濃度の第4級アンモニウム塩溶液に $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$ クロムアズロール S 溶液 2.50 ml と緩衝液（酢酸ナトリウム-酢酸、pH 5.4）を加えた後、これに $2.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ベリリウム溶液 1.00 ml を添加して全容積を 50 ml とした。なお、エタノール、アセトンなどの有機溶媒及び塩化カリウムなどの共存の影響を検討する際には、これらの試薬をクロムアズロール S 溶液の添加前に加えた。吸収スペクトル測定は上記操作の（5~6）時間経過後に行った。

3 実験結果及び考察

3.1 多重錯形成反応と第4級アンモニウム塩の種類及びその濃度との関係

クロムアズロール S のベリリウム錯体をモデルとして、電荷集合体近傍での多重錯形成反応について検討した。第4級アンモニウム塩としては、親水性頭部構造の

* 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

異なるアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩及びアルキルピリジニウム塩などを用いた。なお、アルキル基の炭素数は 12, 14, 16 である。これらの第 4 級アンモニウム塩を含む溶液中で生成した多重錯体の吸収極大波長は 615 nm 付近に存在し、第 4 級アンモニウム塩濃度の増大とともにブルーシフトするがその程度はわずかである。Fig. 1 はアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩について得られた結果で、第 4 級アンモニウム塩の低濃度側では難溶性のイオン会合体を生成しやすく、高濃度領域においてはその濃度の増加とともに多重錯体は生成しにくくなる傾向にある。同一系列の第 4 級アンモニウム塩と比較すると、アルキル基の炭素数が大で、ミセル形成濃度の低いものほど低濃度領域において多重錯体を生成しやすい。これらの挙動はトリメチルアルキルアンモニウム塩あるいはアルキルピリジニウム塩においても同様で、多重錯形成反応に対する第 4 級アンモニウム塩の種類による本質的差異はほとんど認められない。第 4 級アンモニウム塩濃度の増加とともに多重錯体の生成が低下するのはミセル荷電面へ錯形成基が固定されることや、あるいは配位子がミセルへ分散吸着され単位ミセルあたりの配位子濃度が低下することなどによるものと推察される。

Fig. 1 Relationships between formation of polycplex and concentration of alkyl dimethyl benzylammonium chloride

pH: 5.4; Beryllium: 5.00×10^{-6} M; Chromazurol S: 5.00×10^{-5} M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$:
 $-\triangle-(n=11)$; $-\bullet-(n=13)$; $-\circ-(n=15)$

3.2 荷電ミセル界面での錯形成に対する有機溶媒効果

3.1 に指摘したように多重錯体の生成は第 4 級アンモニウム塩濃度に依存しやすい。最適分析条件を設定する

場合、しばしば第 4 級アンモニウム塩の低濃度領域が選ばれるが、このような条件下では難溶性のイオン会合体がガラス容器の内壁に付着して分析操作を困難にすることがある。本項ではこれらの点を改善するため、各種の水溶性有機溶媒共存系における錯形成反応について調べた。

3.2.1 有機溶媒の種類及びその濃度

第 4 級アンモニウム塩として 5.00×10^{-4} M ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム塩を用い、エタノールあるいはアセトンの存在する系において錯形成反応を行った。その結果、有機溶媒の存在しない場合に比べ錯形成速度が増大し、生成した多重錯体の吸光度は Fig. 2 に示すようにエタノール及びアセトンのいずれにおいてもその濃度とともに増大する。アセトンについては (2.6~3.0) M 付近で一定値に達し、これより有機溶媒の共存量が増すと沈殿を生ずる。なお、生成した多重錯体の吸収極大波長は有機溶媒の存在によってほとんど変化しない。

一方、クロムアズロール S は有機溶媒の添加によって、(420~430) nm の吸収帯が低下することからその酸解離は抑制されるようであるが、それにもかかわらず多重錯体の生成が容易になる。これは有機溶媒分子がミセル荷電面に接近配向してあるいは誘電率の低下により stern 層の対イオン濃度が増大してミセル電荷による錯形成基の拘束が抑制されるためと推測される。

Fig. 2 Effect of organic solvents on the formation of polycplex

pH: 5.4; Beryllium: 5.00×10^{-6} M; Chromazurol S: 5.00×10^{-5} M; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$: 5.00×10^{-4} M; $-\circ-$ —Ethanol; $-\bullet-$ —Acetone

3.2.2 エタノール共存系での錯形成反応と第 4 級アンモニウム塩濃度との関係 エタノールやアセトンなどはミセルイオンによる錯形成基の固定を抑制して多重

錯体の生成を促進し、更に錯形成速度を増大させることを知った。そこで、本項では 3.47 M エタノール水溶液中での多重錯体生成の第 4 級アンモニウム塩濃度依存性について検討した。これらの結果を Fig. 3 に示す。比較のため有機溶媒の存在しない場合も併せて示した。エタノールの存在によって、多重錯体の吸光度の第 4 級アンモニウム塩濃度に影響されない領域が広がり、又、溶液があわ立ちにくくなるなど分析操作が容易になることを認めた。アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩についてはアルキル基の炭素数の多いものほど多重錯体の定量的に生成する第 4 級アンモニウム塩濃度領域が拡大される。従って、ミセル荷電面での錯形成反応を利用する分析法においては第 4 級アンモニウム塩として比較的低いミセル形成濃度の低いテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩及びヘキサデシルピリジニウム塩などが有効であろう。

Fig. 3 Formation of polycomplex in the solution containing alkyl dimethyl benzylammonium chloride and ethanol

Solid lines represent the system in the presence of 3.74 M ethanol; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$: $\triangle$ — ($n=11$); $\bullet$ — ($n=13$); $\circ$ — ($n=15$)

3.3 対イオン濃度

種々の濃度の塩化カリウムを含む $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム塩溶液系においてベリリウムとクロムアズロール S との錯形成反応について調べた。その結果、生成した多重錯体の吸収極大波長にはほとんど変化がみられないが、錯体の吸光度は Fig. 4 に示すように塩化カリウム濃度とともに増し一定値に達する。配位子のクロムアズロール S の吸収スペ

クトルについては (420~430) nm の吸収帯が低下し、525 及び 585 nm のそれは増大する。又、錯形成速度もエタノールなどを加えたときと同様に塩化カリウムの添加によって増大することを認めた。このような現象は塩化カリウムの添加によって stern 層の塩素イオン濃度が増すためミセル界面の有効電荷が低下することに基づくものと推測される。すなわち、ミセルイオンと塩素イオンのイオン対生成は第 4 級アンモニウムイオンによる錯形成基の拘束を抑制するため、多重錯体の生成が促進され、錯形成反応速度も加速されるようである。

Fig. 4 Effect of potassium chloride on the formation of polycomplex

pH: 5.4; Beryllium: $5.00 \times 10^{-6} \text{ M}$; Chromazurol S: $5.00 \times 10^{-5} \text{ M}$; Tetradecyl dimethyl benzylammonium chloride: $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

これらの事実は多重錯形成反応にとって配位子の酸解離の促進などより配位子の錯形成基の拘束の抑制のほうが重要な因子であることを示唆する。このような多重錯体生成の促進あるいは錯形成反応速度の加速などの現象はエタノールやアセトンなどの有機溶媒効果と類似しており、有機溶媒効果及び対イオン濃度効果はいずれもミセルイオンによる配位子の錯形成基の固定を抑制する点で一致している。

3.4 非イオン性界面活性剤共存系での錯形成反応

イオン性界面活性剤を含む溶液中での多重錯形成反応において、ミセルイオンは配位子の錯形成基をミセル界面へ引き寄せ、錯体の多重化を阻害する。そこで、本項では電荷をもたないポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステルを用い、イオン性界面活性剤系との比較を行った。

その結果は Fig. 5 に示すとおりで、不完全ながら多重錯体を生成するが、第4級アンモニウム塩の場合と同様に非イオン性界面活性剤濃度が増加すると生成錯体の吸収極大波長はブルーシフトし、多重錯体は生成しにくくなる。非イオン性界面活性剤では第4級アンモニウム塩溶液系におけるようなミセルイオンによる錯形成基の固定は存在しないと考えられるので、Fig. 5 の非イオン性界面活性剤濃度依存性は同活性剤濃度の増大とともに配位子が分散吸着され、非イオン性界面活性剤近傍の配位子濃度が低下するためと推測される。

Fig. 5 Formation of polycomplex in the solution containing non-ionic surfactant

pH : 5.4; Beryllium : $5.00 \times 10^{-6} \text{M}$; Chromazurol S : $5.00 \times 10^{-5} \text{M}$

要するに、界面活性剤の形成するミセル近傍での錯形成反応においては、ミセル界面への配位子の濃縮及び静電的相互作用による酸解離の促進や錯体の電子状態の変化などが関与するが、ミセル表面の正電荷はしばしば配位子の錯形成基を拘束して多重錯体の生成を阻害する。この場合、エタノールやアセトンあるいは無機塩はミセルイオンによる錯形成基の拘束に対して抑制効果を持ち、その結果、錯形成速度の増大とともに多重錯体生成を促進する。又、第4級アンモニウム塩の低濃度領域で難溶性会合体が生成しにくくなるなど、この種の分析法の改良に役立つことを認めた。

文 献

- 1) V. Svoboda, V. Chromý : *Talanta*, **12**, 431, 437

(1965); **13**, 237 (1966).

- 2) 武内次夫, 四条好雄 : 本誌, **15**, 473 (1966).
- 3) 石橋信彦, 小原人司 : 同上, **15**, 1137 (1966).
- 4) 上野景平 : 同上, **20**, 736 (1971).
- 5) 石橋信彦, 小原人司 : 表面, **10**, 20 (1972).
- 6) 小原人司, 石橋信彦, 深町和美 : 本誌, **17**, 1400 (1968).
- 7) 四条好雄, 武内次夫 : 同上, **15**, 1063 (1966); **17**, 61, 1192 (1968); **20**, 137 (1971).
- 8) 四条好雄, 武内次夫, 吉沢昭昭 : 同上, **18**, 204 (1969).
- 9) 小原人司 : 同上, **23**, 39 (1974).

☆

Effect of organic solvents on the formation of polycomplexes at the surface of charged micelles.

Hitoshi KOHARA (Department of Chemical Engineering, Kitakyushu Technical College, Shii, Kokuraminami-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka)

Higher order complexation of beryllium with Chromazurol S at the charged micelle surface has been investigated for the improvement in operating conditions of highly sensitive spectrophotometric method using quaternary ammonium salt. Alkyl dimethyl benzylammonium, trimethyl alkylammonium and alkylpyridinium chloride were used as the quaternary ammonium salts. The insoluble ion associate forms in the lower concentration of quaternary ammonium chloride, the other hand, higher order complexation is difficult with the increase of quaternary ammonium chloride in the higher concentration region. The higher order complexation is often prevented because of the restriction of chelating group in the ligand by the micellar charge. In this case, the restriction of chelating group with micellar charge is suppressed by the existence of organic solvents such as ethanol, acetone, etc., and the formation of higher order complex is easy with the acceleration of complexation rate. The increase of counter ion by addition of potassium chloride gives the same effects as with organic solvent. The concentration region of quaternary ammonium chloride which the higher order complex forms quantitatively is extended by existence of ethanol, and also the effect of organic solvents are very useful for the spectrophotometric method using the charged micelle surface because of the decrease of foaming and the stabilization of the solution.

(Received Nov. 22, 1974)

Keywords

Beryllium
Chromazurol S
Organic solvent
Quaternary ammonium micelle