有機オニウムイオン-テトラブロモフェノールフタレイン エチルエステル陰イオンのイオン会合体のミセル抽出

細井 康宏, 本水 昌二^{®*}

(1988 年 11 月 2 日受理)

テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE·H) は pH 4 で Triton X-100 (TX-100) と混合ミセル $(\text{TBPE} \cdot \text{H} + n\text{TX-100})_m$ を形成している。これに、疎水性の有機オニウムイオン (C^+) が加えられると $(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)$ のイオン会合体が生成され、ミセルに可溶化する (イオン会合体のミセル抽出)。ミセル抽出の平衡は式, $(\text{TBPE} \cdot \text{H} + n\text{TX-100})_m + \text{C}^+ \rightleftharpoons (\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^- + n\text{TX-100})_m + \text{H}^+$, ($n \approx 10$) に従うものとし、各種アルキル基を持つアミン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アルソニウムイオンなどのオニウムイオンについて、ミセル抽出平衡を検討した。オニウムイオンのミセル抽出性は水-クロロホルム系における抽出性と良い相関を示すことが分かった。

1 緒 言

第四級アンモニウムイオン、第四級ホスホニウムイオン及び陽イオン性アルカロイドなどは、かさ高い染料陰イオンを用いるイオン会合抽出/吸光光度法により定量されてきた。かさ高い染料陰イオンとしては、ピクリン酸イオン、メチルオレンジ類縁化合物及びトリフェニルメタン系酸性染料などがある。中でも、一価陰イオンとなるテトラブロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE) はモル吸光係数が大きく (約 $9 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 抽出性が良いため、高感度吸光光度定量には好都合である¹⁾。

既報²⁾では、抽出溶媒の代わりに非イオン性界面活性剤を用いて溶媒抽出法と同様なことが可能であることを示した。これは Scheme 1 に示すように、非イオン性界面活性剤ミセルにイオン会合体が抽出されたとみなす

Scheme 1 Comparison of a micelle extraction with a solvent extraction

()_{org} and ()_m denote the species in an organic phase and a micelle phase, respectively. TBPE·H : the protonated form of TBPE.

ことができる。

本報では、非イオン性界面活性剤の Triton X-100 (TX-100 と略記) の存在下で酸型の TBPE (TBPE·H と略記) が第四級アンモニウムイオンなどの共存により解離型 (TBPE⁻) の吸収を示す現象を Scheme 1 の (b) によるものとし、各種陽イオンに対する平衡定数を求めた。得られた定数値を、水-クロロホルム抽出系の抽出性と比較した。

2 実 験

2・1 装置及び試薬

吸光度測定 : 日立 139 型分光光度計で、光路長 1 cm のセルを用いて測定した。

TBPE 溶液 : 市販の TBPE のカリウム塩 (TBPE·K と略記) 0.070 g をエタノールに溶解し、100 ml とした。使用に際し、水で適宜希釈して用いた。

非イオン性界面活性剤 : 市販の TX-100 を水で希釈して用いた。

有機オニウムイオン溶液 : Table 1 に示すアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アルソニウムイオンの塩を水に溶解して用いた。なお、Table 2 に示すアミン類は、ほぼ当量の塩酸で中和した後、水で希釈してアルキルアンモニウムイオンの溶液を調製した。使用したオニウム塩、アミン類はあらかじめ減圧下 (5 mmHg) 室温で恒量値を得るまで乾燥したものを用いた。

緩衝液 : 酢酸塩緩衝液 (1 M, pH 4) を調製した。

* 岡山大学理学部 : 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Organic onium salts examined

Onium salts			<i>C</i> value ^{a)}	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\log K_{\text{ex(m)}}$
Quaternary ammonium salts ($R_1, R_2, R_3, R_4N^+X^-$)					
$R_1=R_2=R_3=-CH_3$	$R_4=-n-C_{10}H_{21}$	$X^-=Cl^-$	7.02	592	-1.15 ± 0.03
⋄	$R_4=-n-C_{12}H_{25}$	⋄	8.10	600	-0.47 ± 0.05
⋄	$R_4=-n-C_{14}H_{29}$	$X^-=Br^-$	9.18	606	0.14 ± 0.11
⋄	$R_4=-n-C_{16}H_{33}$	$X^-=Cl^-$	10.26	604	0.53 ± 0.12
⋄	$R_4=-n-C_{18}H_{37}$	⋄	11.34	603	0.72 ± 0.03
⋄	$R_4=-\text{C}_6\text{H}_5$	⋄	4.22		very small
⋄	$R_4=-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	⋄	4.51		very small
$R_1=R_2=R_3=-C_2H_5$	$R_4=-\text{C}_6\text{H}_5$	⋄	5.84		very small
⋄	$R_4=-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	⋄	6.13		very small
$R_1=R_2=-CH_3, R_3=-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$R_4=-n-C_{14}H_{29}$	⋄	11.53	607	0.75 ± 0.15
⋄	$R_4=-n-C_{16}H_{33}$	⋄	12.61	607	0.84 ± 0.06
$R_1=R_2=R_3=R_4=-CH_3$		⋄	0.94		very small
⋄	$-C_2H_5$	⋄	3.10		very small
⋄	$-n-C_3H_7$	⋄	5.26		very small
⋄	$-n-C_4H_9$	⋄	7.42	590	-1.43 ± 0.10
⋄	$-n-C_5H_{11}$	⋄	9.58	606	0.17 ± 0.14
⋄	$-n-C_7H_{15}$	$X^-=Br^-$	13.90	608	1.17 ± 0.07
Quaternary phosphonium salts ($R_1, R_2, R_3, R_4P^+X^-$)					
$R_1=R_2=R_3=R_4=-\text{C}_6\text{H}_5$		$X^-=Cl^-$	8.14	605	-0.03 ± 0.09
⋄	$-n-C_4H_9$	$X^-=Br^-$	8.66 ^{b)}	595	-0.96 ± 0.08
$R_1=R_2=R_3=-\text{C}_6\text{H}_5$	$R_4=-CH_3$	⋄	8.35 ^{b)}	595	-0.93 ± 0.06
⋄	$R_4=-C_2H_5$	⋄	8.89 ^{b)}	596	-0.75 ± 0.04
Quaternary arsonium salts ($R_1, R_2, R_3, R_4As^+X^-$)					
$R_1=R_2=R_3=R_4=-\text{C}_6\text{H}_5$		$X^-=Cl^-$	8.14	605	0.08 ± 0.12

a) a measure of the extractability of cation⁴⁾. b) calculated from the values obtained with an analogues of Methyl Orange as counter anions⁵⁾.

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2・2 実験操作

25 ml のメスフラスコに TBPE・K 溶液 (1.0×10^{-4} M, 10% エタノール水溶液) 5 ml, 0.05% TX-100 水溶液 5 ml を採る。これに有機オニウム塩溶液及び pH

4.0 の酢酸塩緩衝液 2.5 ml を加える。標線まで蒸留水を加えた後、600~610 nm 付近の吸収極大波長における吸光度を測定する。実験はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温室で行った。

Table 2 Organic amines examined

Amines	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\log K_{\text{ex(m)}}$
Tertiary amines (R_1, R_2, R_3N)		
$R_1=R_2=-\text{CH}_3, R_3=-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$		very small
〃, $R_3=-n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	600	-0.24 ± 0.06
〃, $R_3=-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	600	0.37 ± 0.16
$R_1=R_2=R_3=-n-\text{C}_4\text{H}_9$	590	-1.54 ± 0.19
〃 $-i-\text{C}_4\text{H}_9$		very small
〃 $-n-\text{C}_5\text{H}_{11}$	592	-0.59 ± 0.03
Secondary amines ($R_1, R_2\text{NH}$)		
$R_1=R_2=-n-\text{C}_4\text{H}_9$		very small
〃 $-i-\text{C}_4\text{H}_9$		very small
〃 $-i-\text{C}_5\text{H}_{11}$		very small
〃 $-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	605	0.68 ± 0.07
〃 $-(2-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{13})$	607	0.35 ± 0.01
Primary amines (RNH_2)		
$R=-n-\text{C}_7\text{H}_{15}$		very small
$R=-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	590	-1.37 ± 0.16
$R=-i-\text{C}_8\text{H}_{17}$		very small
$R=-n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	595	-0.63 ± 0.09
$R=-n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	604	0.08 ± 0.06
$R=-n-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	604	0.46 ± 0.16
$R=-n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	603	0.63 ± 0.03
$R=-n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	603	0.63 ± 0.06

3 結果及び考察

3・1 平衡定数の測定

TBPE・H とオニウムイオン (C^+) の反応は既報²⁾と同様次式に従うものとした。

ここで ()_m は TBPE・H 又はイオン会合体 ($\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-$) と TX-100 との混合ミセルを示す。式(1)に相当する平衡定数 (ミセル抽出定数) $K_{\text{ex(m)}}$ は次式(2)で表される。

$$K_{\text{ex(m)}} = \frac{[(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)_m] [\text{H}^+]}{[(\text{TBPE} \cdot \text{H})_m] [\text{C}^+]} \quad \dots\dots (2)$$

ここで $[(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)_m]$, 及び $[(\text{TBPE} \cdot \text{H})_m]$ は混合ミセル状態のイオン会合体及び TBPE・H の濃度を示す。光路長 1 cm のセルを用いたときの吸光度 A 及び TBPE の物質収支の関係は次式 (3) 及び (4) で示される。

Fig. 1 Relation between $\log K_{\text{ex(m)}}$ and C value of quaternary ammonium ions

○: symmetrical quaternary ammonium ion (R_4N^+);
●: quaternary ammonium ion with long chain
[$\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ or $\text{R}, \text{R}'-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

$$A = \epsilon_{\text{TBPE} \cdot \text{H}}[(\text{TBPE} \cdot \text{H})_m] + \epsilon_{\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-} \times [(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)_m] \quad \dots\dots (3)$$

$$C_{\text{TBPE}} = [(\text{TBPE} \cdot \text{H})_m] + [(\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-)_m] \quad \dots\dots (4)$$

ここで ϵ はモル吸光係数を示し, C_{TBPE} は TBPE の全濃度を示す。

$\epsilon_{\text{TBPE} \cdot \text{H}}$ は 600~610 nm で $(0.4 \sim 0.5) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり, $0.45 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いることとした。又, $\epsilon_{\text{C}^+ \cdot \text{TBPE}^-}$ は本実験では決定することができなかった。これは, 有機オニウムイオンの濃度が大きくなりすぎると, それ自身のミセル形成, TX-100 との混合ミセル形成などを起こすためと思われる。既報³⁾によれば解離型の TBPE^- のモル吸光係数は $8.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度と考えてよいと思われる。本報でもこの値を用いることとした。

$\epsilon_{\text{TBPE} \cdot \text{H}}$, ϵ_{TBPE^-} 及び式 (2) ~ (4) より $K_{\text{ex(m)}}$ を求めることができる。

3・2 ミセル抽出定数と水-クロロホルム系におけるオニウムイオンの抽出性の比較

Table 1 に, ミセル抽出された第四級オニウムイオンのイオン会合体の吸収極大波長と得られたミセル抽出定数 ($\log K_{\text{ex(m)}}$) を示す。又 Table 2 には第一級, 第二

級, 第三級アミンのアンモニウムイオンに対するミセル抽出定数を示す。

陽イオンの抽出性の尺度 C 値⁴⁾が約 6 以下ではほとんど反応せず, $\log K_{\text{ex(m)}}$ を求めることができなかった。Table 1 及び Table 2 から, メチレン基数が多くなるほど $\log K_{\text{ex(m)}}$ の値は大きくなっている。又同じメチレン基数(炭素数)の場合には, 長鎖を持つもの, すなわち R_4N^+ 型のものより $R^+N(CH_3)_3$ 型, 枝分かれよりも直鎖型アルキル基をもつもののほうが $\log K_{\text{ex(m)}}$ は大きくなることが分かる。

Fig. 1 に $\log K_{\text{ex(m)}}$ と C 値との関係を示す。 C 値が約 10 (総炭素数が約 20) 以下の第四級アンモニウムイオンに対してはほぼ良好な直線関係を示している。 C 値が 10 以上になると直線から外れてくる。これは第四級アンモニウム塩の一部が TX-100 と混合ミセルを作りやすくなり, TBPE $\cdot$ H との反応性が頭打ち状態になるためと思われる。

Fig. 2 には第一級アミン, アルキルトリメチルアンモニウムイオンに対する $\log K_{\text{ex(m)}}$ とアルキル基の総炭素数の関係を示す。総炭素数の少ない領域ではほぼ等しい傾きを持つ直線関係を示しているが, 炭素数が多い領域ではいずれも頭打ちの傾向となっている。直線部分の傾きは炭素一つ当たり約 0.35 $\log$ 単位であり, イオン会合抽出における値 0.59⁴⁾ よりも小さい。

Fig. 1 及び Fig. 2 の関係から, 本報の反応系はイオン会合体の溶媒抽出平衡系とよく類似していることが分

かる。

本報のような非イオン性界面活性剤共存下でのイオン会合反応系は, 溶媒抽出反応系に比べ, 選択性と感度の点で劣るが, 有機溶媒を用いる必要がなく, 操作が簡便であることから分析的応用面も多いものと思われる。又, 本報で得られた平衡定数と溶媒抽出法で得られた平衡定数の関連から, 相方の反応性も予測可能となり, 分析手法の設計の指針ともなる。

このような“イオン会合体のミセル抽出系”の開発はイオン会合反応の新しい分析的応用面を開拓するものとして興味深いものと考えられる。今後この概念の別の系への検討を進めていきたいと思っている。

文 献

- 1) 酒井忠雄: ドージンニュース, No. 30, 1 (1984).
- 2) 細井康宏, 本水昌二: 分析化学, **38**, 205 (1989).
- 3) 細井康宏, 本水昌二: 分析化学, **37**, 296 (1988).
- 4) 本水昌二: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **33**, 31 (1984).
- 5) S. Motomizu, H. Akiyama, M. Oshima: *Talanta*, 投稿中.

☆

Extractability of ion-associates from between organic onium ions and tetrabromophenolphthalein ethyl ester anion into a mixed micelle. Yasuhiro Hosoi and Shoji Motomizu (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Tetrabromophenolphthalein ethyl ester (TBPE $\cdot$ H) forms the mixed micelle (TBPE $\cdot$ H + n TX-100) $_m$ with Triton X-100 (TX-100) at pH 4. If a hydrophobic organic onium ion (C^+) exists together, it forms an ion associate ($C^+ \cdot \text{TBPE}^-$), and dissolves into the micelle (micelle extraction of ion associates). The equilibrium of micelle extraction is expressed as follows, (TBPE $\cdot$ H + n TX-100) $_m$ + $C^+ \rightleftharpoons (C^+ \cdot \text{TBPE}^- + n$ TX-100) $_m$ + H^+ ($n \approx 10$). In this work, the equilibrium of the micelle extraction of several organic onium ions, such as amines, ammonium ions, phosphonium ions, arsonium ion with various alkyl and/or aryl groups were investigated. The extractability of ion-associates into the micelle showed a good correlation with the extractability of ion associates into chloroform.

(Received November 2, 1988)

Keyword phrases

micelle extraction of ion associates; ion associates of organic onium ions with tetrabromophenolphthalein ethyl ester; equilibrium constants of micelle extraction of ion associates; non-ionic surfactant Triton X-100.

Fig. 2 Relation between $\log K_{\text{ex(m)}}$ and total carbon numbers of onium ions

○: primary amine ($R-NH_3^+$); ●: quaternary ammonium ion [$R-N(CH_3)_3^+$]