

非イオン性界面活性剤のコシュランド試薬誘導体の酸解離数について

著者	境 幸夫, 杉 敏彦, 日高 保
雑誌名	宮崎大学教育文化学部紀要. 自然科学
巻	2
ページ	9-16
発行年	2000-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10458/1386

非イオン性界面活性剤のコシュランド試薬誘導体の 酸解離数について

境幸夫 杉敏彦¹ 日高保²

The Acidity Constants of Derivatives of Nonionic Surfactants and
Koshland Reagent

Yukio SAKAI, Toshihiko SUGI and Tamotsu HIDAKA

要旨

ドデシル基を疎水基とし、単分散型ポリオキシエチレン基を親水基とする界面活性剤の親水基末端に、p-ニトロフェノール基を導入した化合物を合成した。これらの化合物の酸解離定数を60(vol)%メタノール水溶液中で滴定法と分光光度法を併用して決定した。オキシエチレン単位数が2から9までの異なるポリオキシエチレン鎖をもつ化合物について、その酸解離定数を求めたところ、 pK_a が約7.5から7.7の間に入る結果が得られた。親水基のオキシエチレン鎖の長さとの酸解離定数の間に、相関は認められなかった。これらの化合物の酸解離定数の観点から、これらの化合物のアルカリ金属イオンに対する抽出定数の違いについて考察した。

New compounds were synthesized from monodisperse poly(oxyethylene) dodecyl ethers and 2-hydroxy-5-nitro benzyl bromide (known as Koshland-I reagent, Tokyo Kasei). p-Nitrophenol group was introduced to the terminal hydroxy group of the poly(oxyethylene) chain. These compounds have an ability to extract alkali metal ions into chloroform by forming complex with poly(oxyethylene) chain and ion-pair with phenolate anion. The selectivity for alkali metal ions depends on the length of poly(oxyethylene) chain. In the present study, the acidity constants of eight compounds having different length of poly(oxyethylene) chain (number of oxyethylene unit is from 2 to 9) were determined by means of the titration and spectrophotometric method in order to clarify the extraction selectivity for alkali metal ions of these compounds. The pK_a values determined in 60% methanol lie between 7.53 ± 0.06 at 95% confidence level for all compounds which suggested that the difference among the extraction constants of these compounds for alkali metal

¹ 本学大学院教育学研究科教科教育専攻理科教育専修(平成7年度修了)

² 教育学部特理課程化学教室

ions didn't related to the acidity constants.

緒言

ポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤は、いわゆる硬い金属イオンであるアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンと錯体を生成する¹。この錯体は、ポリオキシエチレン鎖の酸素原子を配位子として金属イオンにらせん状に巻き付く形で生成する。ポリオキシエチレン鎖に巻き付かれた金属イオン錯体は、エチレン基が錯体の外側に位置するようになるため、金属イオンに比べて遙かに親油性が大きくなる。従って、この錯体は、ピクリン酸のようなバルキーな陰イオンを用いて、クロロホルムのような有機溶媒にイオン対抽出することができる²。

ポリオキシエチレン鎖末端の非解離性の水酸基にイオン解離基を導入することができれば、錯体生成と同時にイオン対生成も一つの錯体内で完成することができるので、先の抽出系よりエントロピー的に有利な抽出系の構築が可能となる。本研究室では、種々の界面活性剤の親水基末端に、p-ニトロフェノール基を結合させた新規な化合物を合成し（図1にその構造式を示す）、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの抽出挙動について研究を進めてきた^{3,4}。その結果、この抽出剤はアルカリ金属イオンの中では、カリウムイオン、ルビジウムイオンに対する抽出定数がナトリウムイオンより約10倍の大きさであること、このような選択性はオキシエチレン鎖が短くなるに従い、小さくなることなどの知見を得た。ところで、抽出定数は、錯体の安定度定数、錯体の分配係数、抽出剤の酸解離定数、抽出剤の分配係数などいくつかの平衡定数によって関連づけられる。

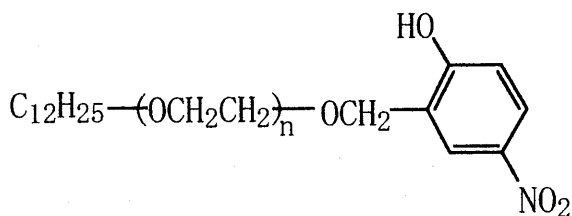


Fig.1 Structure of nEP (n : number of oxyethylene unit)

本研究は、種々の長さのオキシエチレン鎖に結合したp-ニトロフェノール基の酸解離定数が、その長さによってどのように変化するのかについて検討を行い、この抽出剤の金属イオンに対する選択性や抽出挙動にどのように影響するのかを明らかにする目的で行った。

理論

試薬をHLと表し、その総濃度を C_{HL} とする。解離していない試薬のモル濃度を $[HL]$ 、解離している試薬濃度を $[L^-]$ とおくと、溶液中における酸解離の平衡定数は次式で表すことができる。

K_a を算出するために、HLの分光学的性質を利用する。即ち、HLは無色であるが、解離して

$$K_a = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]}$$

できる L^- は黄色に着色する。したがって、420 nm付近の吸光度から L^- の濃度を求め、物質収支式からHL濃度を求めることができる。酸解離定数の対数値を取ると次式が得られる。

$$\log K_a = \log \frac{[L^-]}{[HL]} - pH \quad (1)$$

この式から、 $\log [L^-]/[HL]$ の値を縦軸にとり、pHを横軸に取ってプロットすると、傾きが1の直線となり、そのX軸との交点から $-\log K_a \equiv pK_a$ を知ることができる。

さて、 $[L^-]$ は吸収極大波長である420 nm付近の吸光度からブランク値 (b とする)を差し引き、 $[L^-]$ のモル吸光係数 ϵ で割ることにより計算することができる。

$$[L^-] = \frac{Abs - b}{\epsilon} \quad (2)$$

従って、物質収支の式 ($C_{HL} = [HL] + [L^-]$) から $[HL]$ は次式で求められる。

$$[HL] = C_{HL} - [L^-] = C_{HL} - \frac{Abs - b}{\epsilon} \quad (3)$$

ここで $[L^-]/[HL]$ の対数を取ると、

$$\begin{aligned} \log([L^-]/[HL]) &= \log \frac{\frac{Abs - b}{\epsilon}}{C_{HL} - \frac{Abs - b}{\epsilon}} \\ &= \log \frac{Abs - b}{C_{HL} \times \epsilon - (Abs - b)} \end{aligned} \quad (4)$$

高pH領域においては、ほとんどの試薬HLが解離して、 L^- になっていると考えられるので、 $C_{HL} \approx [L^-]$ と近似できる。ここで、高pH領域における一定となる吸光度を Abs_{mx} とすると次式が成り立つ。

$$\epsilon \times C_{HL} = Abs_{mx} - b \quad (5)$$

この式を、前の式に代入すると、

$$\log \frac{[L^-]}{[HL]} = \log \frac{Abs - b}{Abs_{mx} - Abs} \quad (6)$$

⑥式を、①式に代入すると次式となる。

$$\log \frac{Abs - b}{Abs_{mx} - Abs} = pH - pK_a \quad (7)$$

この式は、ほとんどの試薬が解離する高pH領域での吸光度 (Abs_{mx}) が分かれば、試薬が解離し始める各pHでの吸光度 (Abs) を測定することによって酸解離定数 (pK_a) を求めることが可能であることを意味する。

実験

試薬

単分散型ポリオキシエチレンドデシルエーテル：和光純薬製。オキシエチレン単位数 (n) が、2 から 8 までの単一鎖長の薬品を購入し用いた。

2-Hydroxy-5-nitrobenzyl bromide(コシュランド試薬)：東京化成製

試薬の合成は、既報³に従って合成した。本報では、合成した試薬を、オキシエチレン単位数を頭に付して nEP と略記する。

1, 4-ジオキサン、メタノール、塩酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化ナトリウムは、いずれも和光純薬製特級試薬を購入し、そのまま用いた。

装置

吸光度の測定には、日立 200-20 型ダブルビーム分光光度計を、また pH の測定には、東亜電波 HM6A 型ガラス電極 pH メータを用いた。

実験操作

1. 試薬を数 10 mg、100 ml のメスフラスコに入れて精秤する。
2. メタノールを 60 ml 加え、試薬を完全に溶解する。
3. 1 mol/L の NaCl 水溶液を 10 ml 加える。
4. 0.1 mol/L HCl 溶液を 5.0 ml 加える。
5. 水で 100 ml 定容に希釈する。
6. この溶液を、外套付きビーカーに移し替え、28℃ の一定温度下、窒素気流中で、1.0 mol/L の NaOH 標準水溶液で滴定する。滴定途中の pH をガラス電極を用いて測定した。

結果と考察

親水基末端に p -ニトロフェノール基を導入した nEP は、中性から酸性の水溶液に対する溶解性が減少して、溶液は白濁する。アルカリ性の水溶液には、 p -ニトロフェノール基が解離するため良く溶けるようになる。解離の結果、溶液は黄色を呈する。この変色を利用して酸解離定数を求めるのだが、実験条件として精度良く酸解離定数を決定するためには、酸性からアルカリ性で、透明な溶液状態に保つことが必要である。そこで、本法では nEP を溶かすために、水と適当な有機溶媒の混合溶媒を用いて滴定することとした。有機溶媒として、1, 4-ジオキサンとメタノールの 2 つについて検討した。図 2 に示したのは、ガラス電極を用いて作成した塩酸—水酸化ナトリウムの滴定曲線である。ジオキサンは 50%、メタノールは 60% 体積百分率の溶媒を用いている。この結果から、水とメタノールの混合溶媒を用いると水溶液とほぼ同じ結果が得られたところから、メタノールを用いて実験を行うこととした。混合溶媒における水の自己プロトリス定数⁴から、ジオキサン水溶液よりメタノール水溶液の方が明らかに純水状態に近い結果が得られることが期待できるが、図 2 はこれを裏付けるものである。

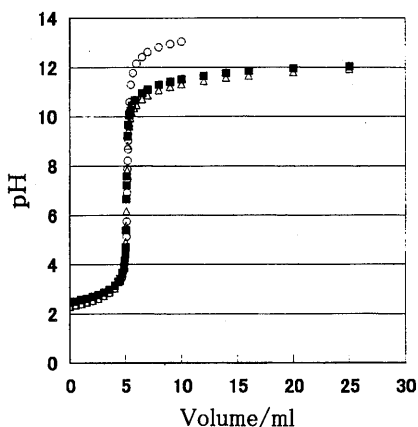


Fig.2 Titration curves of HCl solution with NaOH solution in the different solvents

- △ : Aqueous solution
- : 60(vol)% Methanol/water solution
- : 50(vol)% 1,4-Dioxane/water solution

9 EP を 30 mg 精秤し、実験操作に従って作成した滴定曲線を図 3 に、また各 pH に対する 460 nm における吸光度をプロットした結果を図 4 に示す。460 nm の波長は、吸収極大ではないが、5 EP 濃度が大きいので、モル吸光係数の小さなこの波長の吸光度を測定することにした。図 3 の滴定曲線には、5.6 ml 付近と 6.1 ml 付近に 2 つの当量点が見て取れる。5.6 ml 付近の第一等量点は、加えた塩酸の中和点を示しており、第二当量点はこの pH 付近で溶液のスペクトル変化が大きい (図 4) ことから、9 EP の p-ニトロフェノール基の中和点に相当しているものと考えられる。図 3 において、pH が 7 と 8 の間に変曲点が見て取れるが、この付近が酸解離定数 (pK_a) に相当する。

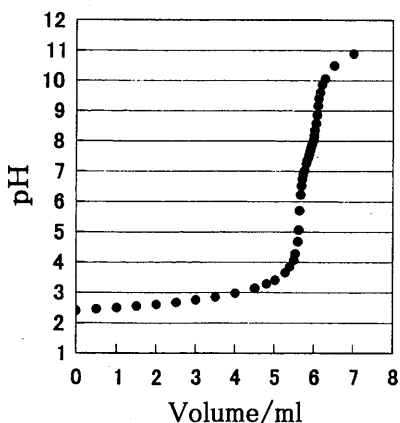


Fig.3 Titration of nEP and HCl mixture with NaOH solution in 60(vol)% methanol/water solution

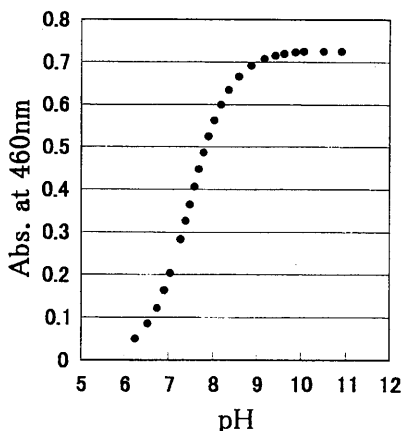


Fig.4 Absorbance of nEP at 460nm at different pH

図4のpHと吸光度のデータを⑦式の左辺に代入して得られた値を縦軸に、pHを横軸にプロットした結果を図5に示す。この結果から、理論どおり傾きが約1.0の直線関係があることが分かる。縦軸が0のX軸とこの直線は、pH 7.6で交わることが分かるが、⑦式からこのpH値がpK_a値に相当することになる。

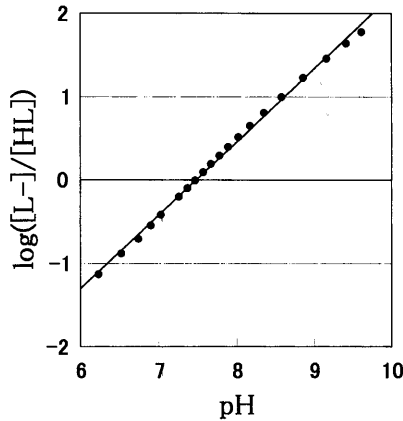


Fig.5 Dependence of $\log ([L^-]/[HL])$ on pH

このようにして、2EPから9EPまでの抽出剤の酸解離定数を求めた。得られた結果を表1にまとめて示した。

Table 1 The Acidity Constants(pK_a)of Derivatives between Poly(oxyethylene) Dodecyl Ethers and Koshland Reagent

2 EP	3 EP	4 EP	5 EP	6 EP	7 EP	8 EP	9 EP
7.47	7.61	7.47	7.62	7.45	7.56	7.58	7.50

p-ニトロフェノールの水溶液中における酸解離定数は、pK_aで7.149(25℃)であり⁶、nEP試薬類はこれより、わずかに大きな値となっている。ここで用いたnEPは、オルト位にオキシエチレン鎖を置換基として持つp-ニトロフェノールであり、この置換基の電子供与性や吸引力によって当然pK_a値も変化する。

ペリンらは、有機酸のpK_aを見積もるために、ハメットの式を提案している⁷。これによれば、置換基を持つフェノール類のpK_a値を見積もる式として、次式を提案している。

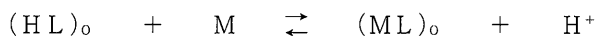
$$pK_a = 9.92 - 2.23 \sum \sigma \quad (8)$$

式中9.92はフェノールのpK_a値である。またσは、フェノールのpK_a値に対する置換基の効果を数値化したものである。置換基が電子吸引力のものであれば、σは+の数値となりpK_a値は小さくなり、電子供与性のものであれば-の数値となり、その結果pK_a値は大きくなる。複数の置換基が存在する場合、それらの置換基の効果を合算して2.23倍した値を9.92から引いた値がそのフェノール類縁体のpK_a値を与えることになる。パラ位に結合しているニトロ基のσ値は1.24と与えられており、これから⑧式で計算したp-ニトロフェ

ノールの pK_a 値は 7.15 となり、先の文献値に一致する値となる。nEP の pK_a 値を見積もるためには、オルト位にあるオキシエチレン鎖の σ 値が必要であるがこれらの置換基に対する σ 値は、見あたらない。オルト位の置換基をオキシエチレン鎖に類似の $-CH_2OH$ 基の σ 値 0.04 を用いて概算すると、nEP の推定される pK_a 値は約 7.1 となる。この値は純水中における推定値であり、本法の実験条件であるメタノール水混合溶媒中での pK_a 値とは当然異なる。大滝³は、50 wt% (≒ 60 vol%) メタノール水混合溶媒中の p-ニトロフェノールの pK_a 値は、純水中のそれに比べて 0.5 程大きくなることを、実験と理論面から検証している。この溶媒の効果をそのまま当てはめると、nEP の pK_a 値は約 7.6 になること予想され、この値は表 1 に示した本実験で得られた値と一致する。しかし、ここで大事なことは、 pK_a がオキシエチレン鎖の長さに依存せず、ほぼ一定値を示すと言う事実である。

nEP を用いてアルカリ金属イオンを抽出する場合、同一の金属イオンに対する抽出定数、 K_{ex} はオキシエチレン単位数が 7 以上ではほぼ一定値を示すが、5 以下ではその数が少なくなるとに従い減少する⁹。

抽出剤を HL、金属イオンを M として、抽出反応は次のように表すことができる。



ここで ()_o は有機相中の化学種であることを示す。この抽出反応の定数は次式で与えられる。

$$K_{ex} = \frac{[(ML)_o][H^+]}{[(HL)_o][M]} = \frac{[(ML)_o]/[ML]}{[(HL)_o]/[HL]} \times \frac{[ML]}{[M][L]} \times \frac{[H^+][L]}{[HL]}$$

$$= \frac{K_{d,ML}}{K_{d,HL}} \times K_{ML} \times K_a$$

式中 $K_{d,ML}$ 、 $K_{d,HL}$ はそれぞれ錯体 ML と試薬 HL の分配係数を、 K_{ML} と K_a は錯体の安定度定数と試薬の酸解離定数を表す。本研究で得られた結果は、オキシエチレン鎖の長さが異なることによる K_{ex} の違いが、 K_a の違いに起因するものではないことを示している。

結言

種々の長さのポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤の親水基末端に、p-ニトロフェノール基を導入した化合物を合成し、その酸解離定数を決定した。得られた pK_a 値は、ハメット則で予測される値とほぼ一致した。この pK_a 値はポリオキシエチレン鎖の長さによらず、一定の値となった。この結果から、これらの化合物を用いてアルカリ金属イオンを抽出する際の抽出定数の違いは、酸解離定数の違いに起因するものではなく、他の定数の違いによるものであることが判明した。

参考文献

1. 柳田祥三、岡原光男；化学増刊74 “クラウンエーテルの化学” (化学同人) pp.149 (1978)
2. Y.Sakai, H.Nakamura, M.Takagi and K.Ueno: Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 381(1986)
3. Y.Sakai, M.Shinmura, H.Otsuka and M.Takagi: Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 545(1987)
4. Y.Sakai, K.Nabeki, E.Uehara, M.Hiraishi and M.Takagi: Bull. Chem. Soc. Jpn., 66,

3207(1993)

5. 伊豆津公佑 ; “非水溶液の電気化学” (培風館) pp.150 (1995)
6. 日本化学会編 : “改訂2版 化学便覧 基礎編Ⅱ” (丸善) pp.996 (1975)
7. D.D.Perrin, B.Dempsey and E.P. Serjeant : “pKa Prediction for Organic Acids and Bases,” pp.44, Chapman and Hall (1981)
8. H.Ohtaki, Bull.Chem.Soc.Jpn.,42,1573(1969)
9. Y.Sakai et al, Bull.Chem.Soc.Jpn, 投稿中

(1999年9月27日受理)