

琉球大学学術リポジトリ

ミセル水溶液におけるN-ベンゾイルロイコメチレンブルーとヘキサシアノ鉄(3)酸イオンの酸化還元反応の速度論的研究

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Uchihara, Toshio, Abe, Akihito, Kinjo, Akio, 宇地原, 敏夫, 阿部, 明仁, 金城, 昭夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/15147

Kinetic Studies on the Redox Reaction of N-Benzoylleucomethylene Blue with Hexacyanoferrate (III) Ions in Aqueous Micellar Solutions

Toshio UCHIHARA, Akihito ABE, and Akio KINJO

Department of Chemistry, College of Science, University of the Ryukyus,
Nishihara, Okinawa 903-01, Japan

Abstract

Kinetics on the redox reaction of N-benzoylleucomethylene blue (BLMB) with hexacyanoferrate (III) ions were investigated by using the stopped flow spectrophotometric techniques in water-ethanol, SDS, DTAB and Brij 35 micellar solutions. The largest reaction rate is observed in SDS solutions in spite of the electrostatic repulsion between SDS micelles containing BLMB and hexacyanoferrate (III) ions. In Brij 35 solutions, the reaction proceeds very slowly. However, no reaction takes place both in DTAB and water-ethanol solutions. The voltammetric experiments indicate that the relation between the reduction potential of hexacyanoferrate (III) ions and the oxidation potential of BLMB is most favorable for the reaction in SDS solutions.

ミセル水溶液におけるN-ベンゾイルロイコメチレンブルーとヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンの酸化還元反応の速度論的研究

宇地原敏夫・阿部明仁・金城昭夫

1 緒 言

界面活性剤ミセル水溶液中での各種反応の速度論的研究はこれまでも多数行われており、イオン-分子反応においては、分子がミセル相に存在するので、イオンと逆の電荷を有するミセル水溶液で反応が促進され、同種の電荷を有するミセル水溶液で抑制されることがよく知られている¹⁾。いわゆるミセルによる反応物の濃縮効果である。

一方、種々の酸化剤によるN-ベンゾイルロイコメチレンブルー（以下BLMBと略記する）のメチレンブルー（以下MBと略記する）への酸化分解反応についても古くから研究されている^{2) 4)}。しかし、そのミセル効果についてはほとんど研究がなく僅かに酸化剤として Fe^{3+} を用いた著者等の報告⁵⁾があるのみであり、通常のミセル効果が観測されている。

今回著者等は酸化剤として $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を用いてBLMBのMBへの酸化分解反応の速度を水-エタノール均一溶液と種々のミセル水溶液で測定した。その結果、予想に反し、陽イオン性のドデシルトリメチルアンモニウムブロミド（以下DTABと略記する）ミセル水溶液中では反応

は進行しないが、陰イオン性のドデシル硫酸ナトリウム（以下 SDS と略記する）ミセル水溶液中では進行するという通常でないミセル効果が観測されたので報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

BLMB はエタノールから、SDS はメタノール-イソプロパノール混合溶媒から、DTAB はエタノールを含むアセトンから、Brij 35（ポリオキシエチレンドデシルエーテル）はイソプロパノールから、それぞれ再結晶して用いた⁵⁾。水は水酸化ナトリウムを含む過マンガン酸カリウム溶液を加えて蒸留した後、更に 2 回蒸留して用いた。ヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸ナトリウムはヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸カリウムの合成と同じ方法⁶⁾で市販のヘキサシアノ鉄（Ⅱ）酸ナトリウムを酸化して合成し、更に水から再結晶して用いた。その他の試薬は特級品をそのまま使用した。

2・2 装 置

反応の追跡にはユニオン技研社製のサンプル混合装置 MX-7 を接続した日立自記分光光度計 EPS-3T 型を用いた。ボルタンメトリーには柳本 P 8-D 型直流ポーラログラフを用い、指示電極としては回転数 300 r.p.m.、電極直径 3.1 mm のグラッシーカーボン電極を、対極および参照電極としては飽和カロメル電極（以下 SCE と略記する）を使用した。電位の掃引速度は 0.2 V/min であった。また SDS 溶液中での沈澱を避けるために KCl の代わりに NaCl を含む塩橋を使用した。反応生成物確認の為の質量スペクトルは日立 RMU-6L 型質量分析計を用いて測定した。pH は日立一堀場 F-7 型 pH メーターで測定した。

2・3 実験方法

BLMB 溶液の調製は、BLMB のエタノール溶液の一定量をメスフラスコに移しとり、吸引鐘中で液面上に窒素ガスを導入しながらアスピレーターで吸引し溶媒を蒸発させ、その後 SDS 溶液等の媒体を加えて超音波処理し、BLMB を溶解させるという方法⁵⁾で行った。

反応速度の測定は生成する MB の 664 nm 付近の吸光度の経時変化を stopped-flow 法で追跡して行った。なお、反応溶液中における BLMB の典型的な初濃度は 2.0×10^{-5} M、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は 1.0×10^{-2} M であった。また SDS 溶液中での実験において、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ として K 塩を用いると、SDS 陰イオンとの間で沈澱を生じるので K 塩の代わりに Na 塩を合成して用いた。その他の媒体では K 塩を用いた。

3 結果と考察

3・1 反応生成物の確認と反応式

BLMB と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の種々の媒体の溶液を混合したところ、SDS ミセル水溶液中では時間と共に青色の発色が見られるが、他の媒体（DTAB、Brij 35、水-エタノール）では発色はほとんど見られなかった。そこで、SDS 媒体中で BLMB の酸化分解生成物の確認を試みた。酸化剤として Fe^{3+} を用いた場合、MB と安息香酸が生成すると言われており⁴⁾、BLMB と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応における発色も MB の生成に基づくものと思われる。図 1 に示してあるように、反応混合物の可視部の吸収極大波長や形状が、反応混合物中に存在すると予想される

MB, C_6H_5COOH , $Na_4Fe(CN)_6$ 及び $Na_3Fe(CN)_6$ の各試薬を混ぜた溶液の吸収と一致することも、これを支持している。

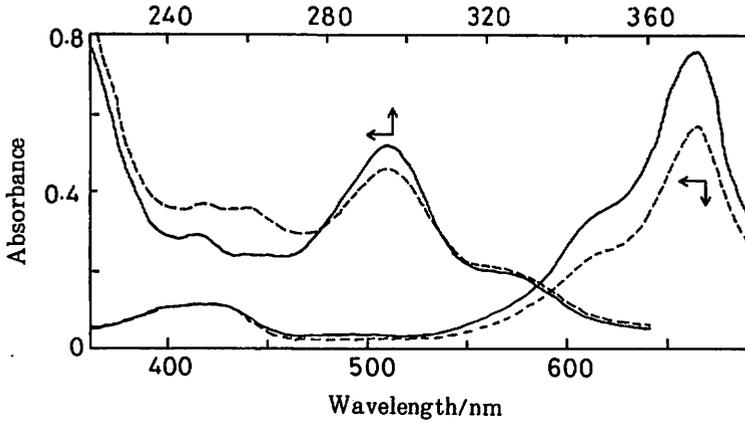


Fig. 1 Absorption spectra of a reaction mixture with excess $Na_3Fe(CN)_6$ (broken curves) and the SDS solution containing appropriate amount of MB, C_6H_5COOH , $Na_4Fe(CN)_6$ and $Na_3Fe(CN)_6$ (solid curves).

もう一方の分解生成物と考えられる安息香酸の確認は吸収スペクトルからは困難であり、反応混合物からの単離を試みた。しかし、SDS 溶液中からの安息香酸の単離は、SDS が多量に存在するため困難であった。BLMB と $Fe(CN)_6^{3-}$ は水-エタノール均一溶液中では反応しないが、硫酸酸性溶液にすると反応することがわかったので、次に両者を 0.05 M 硫酸水溶液に溶解させ、長時間、室温で暗所に放置し反応させた後、反応生成物をエーテルで抽出した。その後、抽出したエーテル層から未反応の BLMB を除くために、0.05 M 硫酸水溶液で 2 回、更に、水で 2 回洗浄した後、窒素ガスを吹き込んでエーテルを除去し、残った固形物の質量スペクトルを測定した。その結果を標品の安息香酸の質量スペクトルと共に図 2 に示す。両スペク

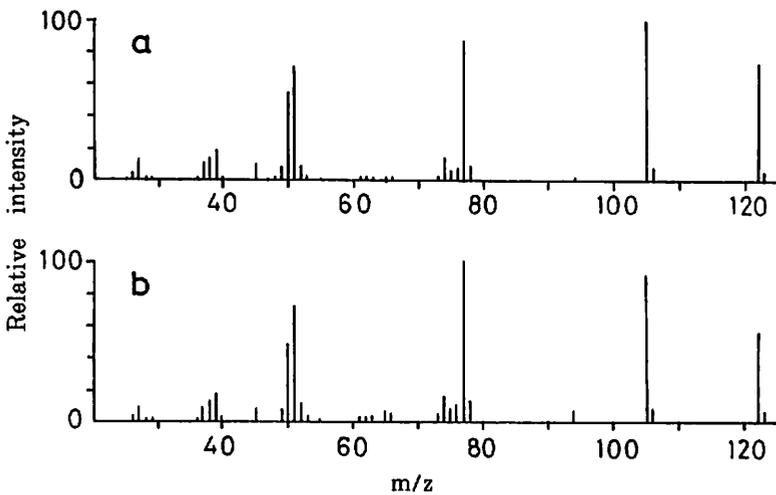


Fig. 2 Mass spectra of commercial benzoic acid (a) and an ether soluble component in reaction products (b).

トルは良く一致しており、BLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応で安息香酸が生成していることがわかる。BLMBは0.5M硫酸溶液中では自動酸化を受け、安息香酸を生成することがわかっているが、一次速度定数が $2.9 \times 10^{-6}/\text{sec}$ (50°C)と遅いので³⁾、エーテルで抽出された安息香酸は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による酸化生成物と考えられる。

次に、生成するMBと消費される $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の濃度比を調べてみた。反応溶液の420 nm 付近の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ に基づく吸収と664 nm 付近のMBに基づく可視部の吸収の各極大波長での吸光度の経時変化を測定し、それぞれの濃度に換算して、時間に対しその変化量をプロットしたのが図3である。反応開始後およそ3時間までは $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の減少量はMBの生成量のちょう

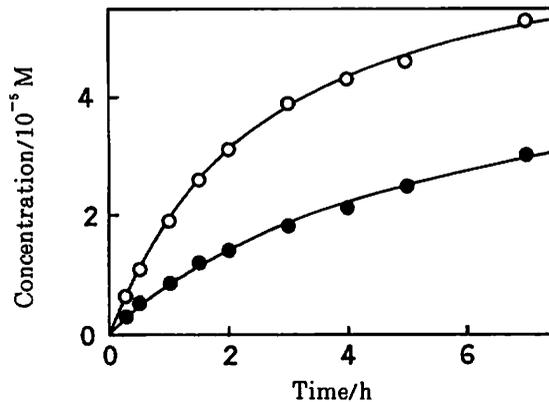


Fig. 3 Concentrations of MB (●) produced and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (○) consumed by the reaction between BLMB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in SDS micellar solutions as a function of time.

ど2倍になっており、MB 1個が生成するに伴い2個の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ が消費されることを示している。しかし、時間が経つとその比は減少する。これは生成した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の一部が溶液中に存在する酸素等によって酸化されるためだと思われる。

一方、反応の進行に伴い溶液のpHは図4のように時間と共に減少する傾向にあり、反応の進行と共に H^+ が生成することを示唆している。

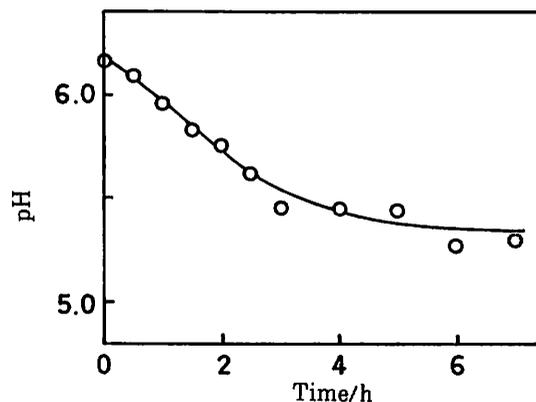
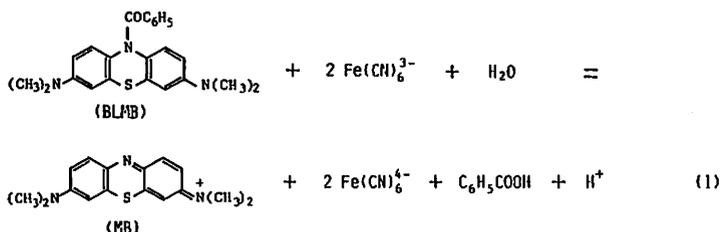
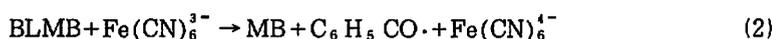


Fig. 4 pH of the SDS micellar solution containing BLMB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ as a function of time.

以上の結果とBLMBの酸化分解反応についてのこれまでの報告^{3,4)}から、BLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応は(1)式のように進行するものと考えられる。



しかしながら、次節で述べるように、MBの生成速度は二次速度式 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ および BLMBそれぞれについて一次) に従うので、(1)式の反応は次の(2)、(3)式で表される二段階の反応から成るものと思われる。



3・2 種々の媒体中での速度定数

BLMBの $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による酸化分解反応の速度を種々の媒体中で調べた。

まず、均一溶液の水-エタノール系では反応がほとんど進行しないことがわかった。また、陽イオン性のDTABミセル水溶液中では、酸化剤である $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ をミセル表面へ濃縮することができるので、反応は最も速く進行すると予想されたが、この場合も、混合液を10日間放置しても、青色のMBの生成は認められなかった ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ とDTAB陽イオンで沈澱を生じ、定量的な測定はできなかった)。

一方、陰イオン性のSDSミセル水溶液では、BLMBを可溶化しているSDSミセルが負の表面電荷をもつために、もう一方の反応物である $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ がミセル表面に接近しにくく、反応に不利であると予想されたにもかかわらず、かなりの速度で反応が進行した。この場合、前節で述べたように、反応によって生成するMBとそれに伴って減少する $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ との濃度比は1対2であったが、反応速度のデータは二次速度式 (BLMB, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ それぞれについて一次) に従うことがわかった。図5は反応速度の測定結果を二次速度式によってプロットしたものであり、いずれのSDS濃度においても良い直線を与える。

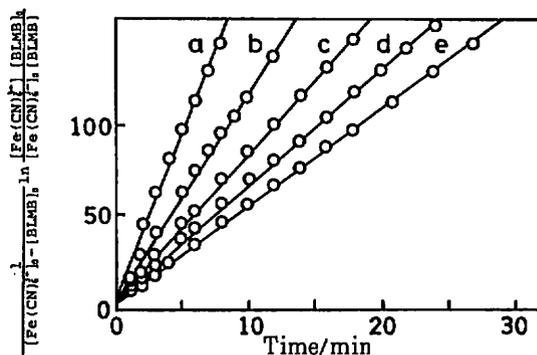


Fig. 5 Plots of the second-order rate equation for the reaction between BLMB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in SDS micellar solutions at 25 °C. Conc. of SDS; (a) 0.009, (b) 0.013, (c) 0.018, (d) 0.036, (e) 0.054 M.

非イオン性の Brij 35 ミセル水溶液中では反応は非常にゆっくりと進行した。しかし、二次速度式によるプロットは反応の進行と共に直線からずれ、反応が複雑であることを示したが、二次反応として反応の初期部分から速度定数 k を求めた。

各媒体における速度定数 k の値は表 1 に載せてある。なお、表 1 には SDS 溶液中で測定し

Table 1. Second-Order Rate Constant (k), Frequency Factor (A), and Activation Energy (E_a) for the Reaction between BLMB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in Various Media.

Media	$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$	$A/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$E_a/\text{Kcal mol}^{-1}$
water-ethanol(1:1)	~ 0		
SDS(0.01 M)	0.204	1.44×10^7	44.8
SDS(0.05 M)	0.093	1.02×10^7	45.8
Brij 35(0.01 M)	0.0046		
DTAB ^{a)}	~ 0		

a) Precipitation was observed.

た活性化エネルギー E_a と頻度因子 A の値も含めてある。活性化エネルギーは cmc 付近の SDS 濃度でも、更に高い濃度でもほとんど同じであるが、頻度因子は SDS 濃度の高いところで幾分小さくなる。

3・3 速度定数の SDS 濃度依存性

反応が最も速い SDS 溶液中での速度定数に及ぼす SDS 濃度の影響を調べた。図 6 は種々の塩濃度で、SDS 濃度に対して速度定数をプロットしたものである。速度定数の値は SDS の cmc

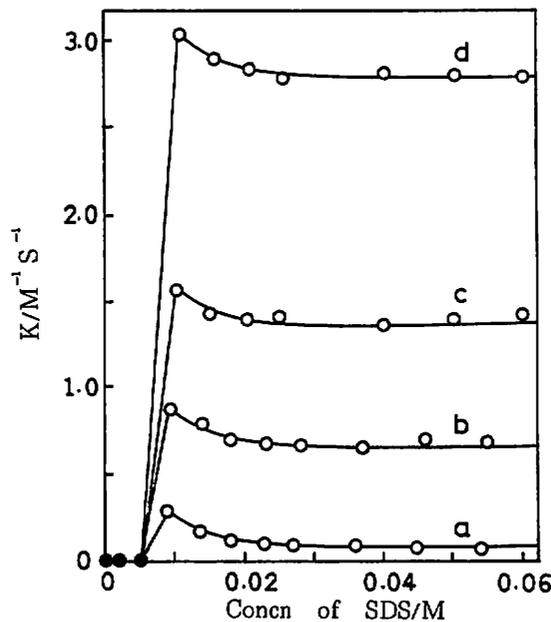


Fig. 6 Plots of the second-order rate constants as a function of the SDS concentration in the presence of Na_2SO_4 at 25°C . Concn. of Na_2SO_4 ; (a)0.0, (b)0.05, (c)0.10, (d)0.20 M.

付近で最も大きく、SDS濃度が増すと共に減少しほぼ0.03 M以上では一定値となる。このようにcmc付近で速度定数が大きく、界面活性剤の高濃度領域で小さくなるという効果は、通常、反応物がミセルに濃縮される場合に観測される現象である⁷⁾。本系において、速度定数がcmc付近で高濃度側よりも大きくなるのはcmc付近のSDSの濃度ではBLMBがミセル相に濃縮され、局所濃度が高くなるためと考えられる。Poisson分布に基づく計算によると、本実験条件下ではBLMBを含むミセルのうち、二個以上のBLMBを含んでいるミセルの割合は、SDS濃度が0.01 Mの場合約10%、0.04 Mではほとんど零で、SDSの低濃度領域でBLMBがいくらか濃縮されていることがわかる。

また、塩濃度が増加すると速度定数の値は著しく増加する（イオン強度の効果については次節で述べる）が、いずれの曲線でもSDS濃度と共に速度定数が減少するという同様な傾向が見られる。しかし、塩濃度が増すに連れてSDS濃度の効果は小さくなる。すなわち、cmc付近の速度定数の最大値と高濃度側の平担部分の比は3.0, 1.3, 1.2および1.1と図6のaからdに行くに連れて減少する。硫酸ナトリウムを含まない溶液で速度定数に及ぼすSDS濃度の効果が著しいのは、BLMBのミセルによる濃縮効果の他に、遊離のSDSによるイオン強度への寄与が、SDS濃度が低い場合と高い場合で変化するためであると考えられる。Frahm等⁸⁾によれば、SDS遊離モノマー濃度は、SDSの全濃度が0.01 Mから0.04 Mに増加すると約15%減少するので、その結果、イオン強度も減少すると考えられる。硫酸ナトリウムを含む溶液の場合にはSDSモノマーによるイオン強度への寄与は無視できる。

cmc以下の実験において、BLMBを完全に溶解するために溶媒として水の代わりに水-エタノール（3：1）混合溶媒を用いた。しかし、反応は進行しなかった。

3・4 速度定数のイオン強度依存性

図7はSDS濃度を0.02 Mに固定し、種々の塩でイオン強度を調整した場合の速度定数の値をイオン強度に対してプロットしたものである。いずれの塩についてもイオン強度が増すに従

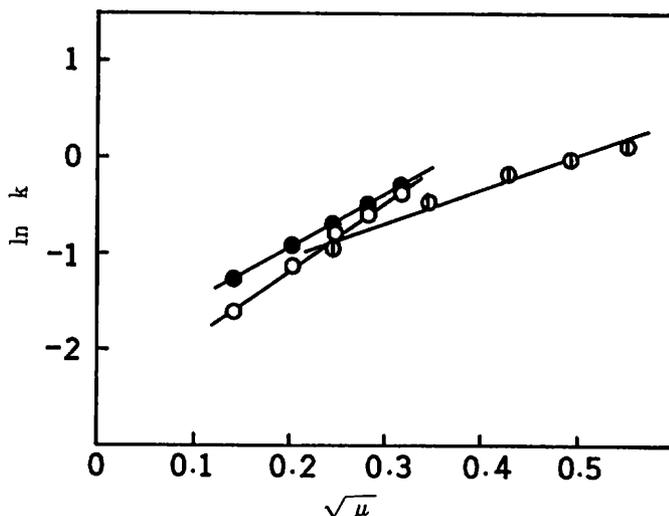


Fig. 7 Salts effects on the rate constant for the reaction between BLMB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in SDS micellar solutions at 25°C. (●); NaClO_4 , (○); NaCl , (⊙); Na_2SO_4 .

い、速度定数が増加することがわかる。一般に塩の添加により速度定数が増加する場合、この反応は同種イオン同士の反応で、減少する場合には異種イオン間の反応と考えられる⁹⁾。このことから、SDS溶液におけるBLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応は同種イオン同士の反応で、BLMBは陰イオン性のSDSミセル相に可溶化されているために負イオンとして振舞っているようである。BLMBがもっぱらSDSミセル相に可溶化されていることはすでに知られている⁵⁾。ちなみに、Brij 35溶液ではイオン強度が増加しても速度定数はほとんど変化しなかった。

3・5 種々の媒体でのBLMBとヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンのボルタンメトリー

BLMBの $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による酸化分解反応は、静電反発が存在すると思われるSDS溶液で最も速く進行し、DTABや水-アルコール等の媒体中ではほとんど進行しない。その原因を明らかにするために、種々の媒体中でグラッシーカーボン電極を用いた非サイクリックなボルタンメトリーによって、BLMBの酸化電位と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位を測定した。

BLMBの酸化電位の測定において、BLMB濃度は 1.0×10^{-4} M、支持電解質は0.1 M NaClを用いた。溶液は予め窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去し、測定は窒素雰囲気下で行った。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位の測定は 1.0×10^{-3} Mの $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の溶液を用い、BLMBと同じ条件で行った。

図8はBLMBのボルタムグラムである。SDS溶液中では他の媒体に比べて立ち上がり電位

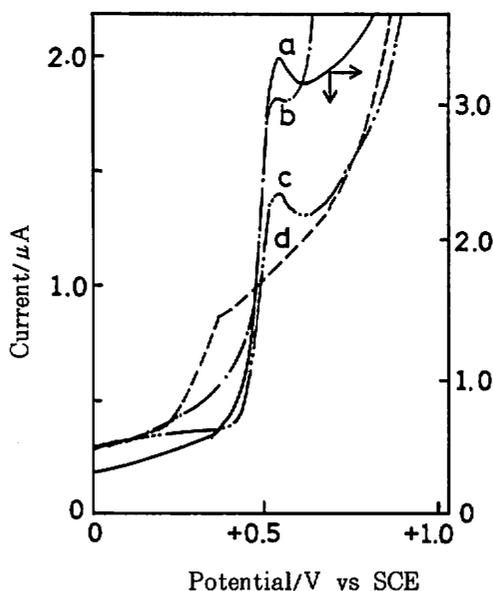


Fig. 8 Voltammogram of BLMB obtained by a rotating glassy carbon electrode in various media ; (a)water-ethanol (1:1), (b)0.05 M DTAB, (c)0.024 M Brij 35, (d)0.05 M SDS.

および半波電位が共に負方向へ移動しており、BLMBの酸化が起こり易くなっていることを示している。これはBLMBの酸化によって生じたMBが正の電荷を持つために、SDSミセルの負電荷で安定化されるためだと思われる。

図9は種々の媒体での $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ のボルタムグラムを示したものである。水溶液中に比べて

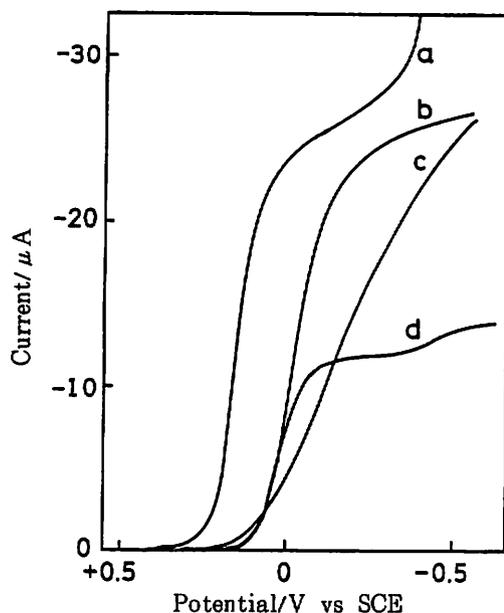


Fig. 9 Voltammogram of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ obtained by a rotating glassy carbon electrode in various media; (a) water, (b) 0.024 M Brij 35, (c) 0.05 M SDS, (d) water-ethanol (1:1).

他の媒体でのボルタムグラムはいずれも負方向に移動している。しかし、白金電極を用いたサイクリックボルタンメトリーの実験から $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元電位は水溶液中と SDS 溶液中で全く同じ値を示すという報告¹⁰⁾があり、グラッシーカーボンを用いた非サイクリックなボルタンメトリーにおける我々の場合と異なる結果になっている。

図 10 は BLMB と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元電位の目安となる立ち上がり電位と半波電位をそれぞれの媒体でのボルタムグラムから求め、その相対的な位置を示したものである。実線は立ち

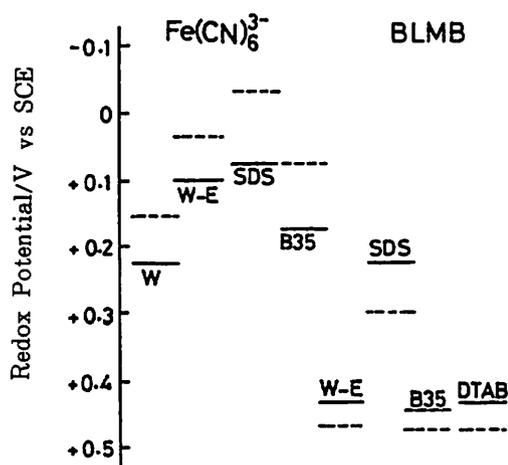


Fig. 10 Reduction potentials of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and oxidation potentials of BLMB in various media.

——; onset potential,; half-wave potential

上がり電位を、点線は半波電位を示す。BLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元反応が起こるためには、BLMBの酸化電位は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位よりもカソード側（負方向）になければならないが、いずれの媒体においてもこの関係を満たしているものはない。しかし、実際にSDS溶液中ではBLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元反応がかなりの速度で進行しており、電極反応において測定される酸化還元電位には一般にかなりの過電圧が含まれるので、実際のBLMBの酸化電位は図の値よりも負方向に、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位は正方向にあるものと考えられる。これらのことを考慮にいと、SDS溶液中でBLMBと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元反応が最も速く進行するのは、図10からも明らかのように、BLMBの酸化電位と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位がこの媒体において最も接近しており、実際には反応に都合の良い酸化還元電位の関係にあるものと思われる。また、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の還元電位は酸濃度の増加と共に正方向に移動し還元され易くなることが報告されており^{10) 11)}、陰イオン性のSDSミセル表面はバルク水相に比べて水素イオン濃度が高いと予想されることから^{12) 14)}、ボルタンメトリーの結果には現れないが、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ はSDSミセル表面で還元され易くなり、そのこともBLMBとの酸化還元反応に寄与しているものと考えられる。

最後に、ポーログラフを貸して頂いた無機化学教室の桂幸昭教授並びに質量スペクトルを測定して頂いた有機化学教室の比嘉松武氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Micromolecular Systems", Academic Press, New York (1975) Chapter 7.
- 2) G. Cohn, Chem. Ber., 33, 1567 (1900).
- 3) W. J. Gensler, J. R. Jones, R. Rein, J. J. Bruno, D. M. Bryan, J. Org. Chem., 31, 2324 (1966).
- 4) H. A. Potts, A. H. Wood, C. C. Cook, J. Appl. Chem. Biotechnol., 22, 651 (1972).
- 5) 宇地原敏夫, 阿部明仁, 金城昭夫, 琉球大学理学部紀要, 36, 81 (1983).
- 6) 日本化学会編, "新実験化学講座; 無機化合物の合成 (III)", 8, 丸善 (1977) P.1197.
- 7) C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, D. Misel, J. Phys. Chem., 87, 399 (1983).
- 8) J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 556 (1980).
- 9) A. R. Olson, T. R. Simonson, J. Chem. Phys., 17, 1167 (1949).
- 10) Y. Ohsawa, Y. Shimazaki, S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 114, 235 (1980).
- 11) G. I. H. Hanania, D. H. Irvine, W. A. Eaton, P. George, J. Phys. Chem., 71, 2022 (1967).
- 12) 美濃順亮, 常盤文克, 日化, 1974, 1160.
- 13) M. S. Fernandez, P. Fromherz, J. Phys. Chem., 81, 1755 (1977).
- 14) G. S. Hartley, J. W. Roe, Trans. Faraday Soc., 36, 101 (1940).