

# 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鉄(3)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: 宇地原, 敏夫, 阿部, 明仁, 金城, 昭夫, Uchihara, Toshio, Abe, Akihito, Kinjo, Akio メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/15187">http://hdl.handle.net/20.500.12000/15187</a>

# 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鉄(III)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\*

## Kinetic Studies of the Redox Reaction between N-Benzoylleucomethylene Blue and Iron (III) Ions in Aqueous Micellar Solutions

Toshio UCHIHARA\* , Akihito ABE\* , and Akio KINJO\*

### Abstract

The kinetics of redox reaction between N-benzoylleucomethylene blue (BLMB) and iron (III) ions were investigated by using stopped flow spectrophotometric techniques in water, water-ethanol, SDS, DTAB and Brij 35 micellar solutions each containing sulfuric acid. In SDS solutions, the rate constant abruptly increases with increasing concentration of SDS around cmc, and reaches almost 150 times as large as that in water at the maximum point, then decreases gradually with further increase in SDS concentrations. The values of the rate constant both in DTAB and Brij 35 solutions are, on the other hand, about same as that in water. In water-ethanol mixed solvent, the slightly smaller value was obtained. These results could be explained by considering the protonation of BLMB and its location in aqueous micellar solutions.

### 1 緒 言

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 (BLMB)のメチレンブルー (MB) への酸化分解反応についての研究は古くから行われている<sup>1)~3)</sup> 特に、硫酸溶液中での BLMB の自動酸化反応については速度論的立場から詳細に研究されていて、BLMB のゆっくりとした加水分解反応に続き酸素による酸化反応が起こると言われている<sup>3)</sup> 又、BLMB のアルコール及び硫酸水溶液中での  $Fe^{3+}$  イオンやFenton試薬による酸化分解反応においても同じくMBが生成すると言われているが速度論的に詳細に研究した例はないように思われる<sup>1)~3)</sup>

一方、界面活性剤ミセルはその内部が炭化水素類似の性質を有すること、その表面が一般に正又は負の電荷を有することから化学反応の速度に大きな影響を及ぼすことが知られており、いろいろな化学反応がミセル系で研究されている<sup>4),5)</sup>

受付：1983年5月13日

\* 理学部化学科

本研究において、我々は、BLMBと $\text{Fe}^{3+}$ イオンの酸化還元反応について、水-エタノール均一溶液、水溶液、及び種々の界面活性剤ミセル水溶液における速度論的研究を行い、ミセル効果について検討した。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

BLMBは半井化学薬品社の特級品をエタノールから2回再結晶して用いた。精製後の融点は $196 \sim 197^\circ\text{C}$ 、 $260\text{ nm}$ でのモル吸光係数は $4.8 \times 10^4$  (エタノール中)であった<sup>2), 6), 7)</sup>。又、BLMBを鉄(III)イオンで完全に酸化して生じたMBの $664\text{ nm}$ での吸光度の分析からBLMBの純度は100.3%であった。MBは半井化学薬品社の特級品をエタノールから2回再結晶して用いた。重クロム酸カリウム法<sup>8)</sup>で分析した結果、純度は95%であった。硫酸鉄(III)は関東化学社の特級品を用い、濃度は1,10-フェナントロリン法で決定した<sup>9)</sup>。

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は和光純薬工業社の生化学用試薬をメタノール-イソプロパノール混合溶媒から3回再結晶して用いた<sup>10)</sup>。ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド(DTAB)は東京化成工業社の特級品を少量のエタノールを含むアセトンから2回再結晶した<sup>1)</sup>。ポリオキシエチレンドデシルエーテル(Brij 35)は半井化学薬品社のアミノ酸自動分析用試薬をイソプロパノールから2回再結晶して用いた。

水は水酸化ナトリウムを含む過マンガン酸化カリウム溶液から1回、更にそのまま2回蒸留して精製した。その他の試薬は特級品をそのまま用いた。

### 2.2 装 置

吸光度の測定は日立EPS-3T型自記分光光度計を用いた。試料の混合はユニオン技研のサンプル混合装置MX-7を使用した。セル室及びサンプル混合装置の温度は小松—ヤマトのクールニックスサーキュレーターCTR-240, CTE-240を用いて $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に調節した。BLMBの可溶化等試料の調製にはBrason Cleaning Equipment社のBrasonic 12超音波洗浄器を用いた。

### 2.3 実験方法

#### 2.3.1 試料の調製

希望する濃度のBLMB溶液を得るために、まず、BLMBのエタノール溶液の一定量(2.0ml)をホールピペットで50mlメスフラスコに移しとり、吸引鐘中で、液面上に $\text{N}_2$ 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る。次に、水-エタノール均一溶媒、硫酸水溶液及び希望する濃度の界面活性剤水溶液のいずれかを加えて超音波処理しBLMBを溶解させた。なお、BLMBの吸収スペクトル測定の結果、溶液調製での $\text{N}_2$ ガス導入によるBLMBの損失はなかった。

$\text{Fe}^{3+}$ イオン溶液は硫酸鉄(III)を用いて硫酸水溶液で原液を調製し、適量を希釈して測定液とした。

#### 2.3.2 反応速度の測定

反応の追跡はBLMBの酸化分解によって生じるMBの $664\text{ nm}$ 付近(媒体によって少し異なる)の吸光度を時間と共に測定することによって行った。反応の開始は、分光光度計にセットしたサンプル混合装置の二個のリザーバーにBLMB溶液と $\text{Fe}^{3+}$ 溶液を別々に入れ、測定温度にした後、混合装置のミキシングボックス中でそれぞれの一定量(約1.25ml)を瞬時に等量混合し、同時に分光光度計中の石英セルに導入して行なった。

生成するMBの濃度の決定には予め作成した各媒体中での検量線を用いた。

2.3.3 ミセルへ吸着した BLMB の測定

BLMB のアルコール溶液の一定量 (1.0ml) をメスフラスコに移しとり、前述の方法で溶媒を蒸発させた後、希望する濃度の硫酸及び界面活性剤溶液を加えて約15分間超音波処理を行いメンブランフィルター (孔サイズ0.2 $\mu$ m) で不溶 BLMB を除いた後260 nm で吸光度を測定した。

3 結 果

3.1 速度定数

初速度の解析から水-エタノール均一溶液中での BLMB と Fe<sup>3+</sup> の酸化還元反応は二次反応、BLMB と Fe<sup>3+</sup> それぞれについて一次、であることがわかったので通常の二次反応速度式(1)を用いてデータを解析した。

$$\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{BLMB}]_0} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{BLMB}]_0}{[\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{BLMB}]} = kt \quad (1)$$

Fig. 1 は25.0 $^{\circ}$ C の種々の媒体で BLMB と Fe<sup>3+</sup> の酸化還元反応によって生じた MB の664 nm 付近での吸光度の時間変化を式(1)を用いて処理した結果である。図から明らかのように、Brij 35 ミセル水溶液中での結果を除いて全て良い直線を与えている。このことは、水溶液、SDS、DTAB 両ミセル水溶液中での反応も水-エタノール均一溶液中での反応と同じく二次反応であることを示している。しかし、Brij 35 ミセル水溶液中では反応が進むにつれて二次の速度式から上向きにずれてくるが初期の直線部分を用いて二次反応の速度定数を評価した。種々の温度でも同様な実験を行い速度定数 k を求めた。結果は Table 1 に示してある。

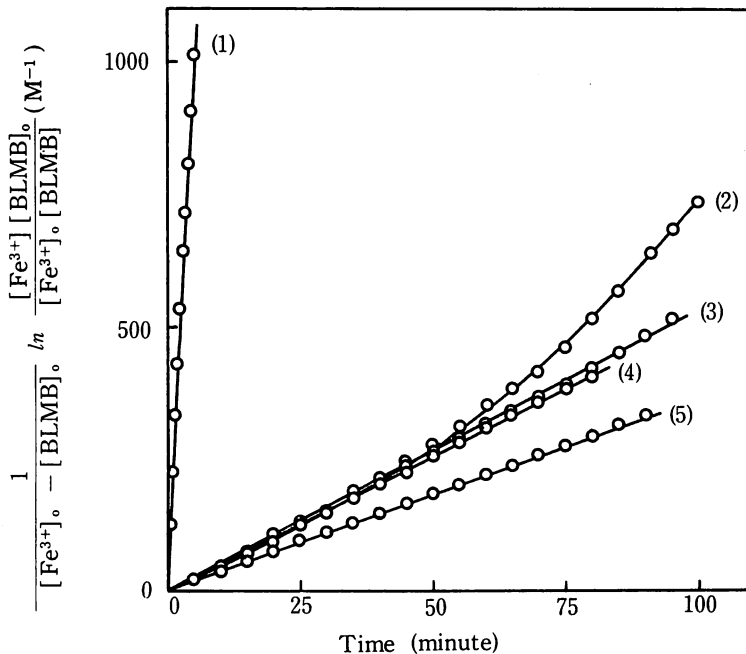


Fig. 1 Second order plots for the reaction between BLMB and iron(III) ions in various solutions containing 0.025M sulfuric acid at 25  $^{\circ}$ C. (1) 0.025M SDS, (2) 0.012 M Brij35, (3) 0.028M DTAB, (4) water, (5) water-ethanol (1:1).

Table. 1 Second order rate constants (k), Frequency factors (A), and Activation energies (Ea), for the reaction between BLMB and iron (III) ions in various solutions containing 0.025M sulfuric acid.

	Temp. ( °C)	SDS (0.025M)	Brij 35 (0.012M)	DTAB (0.028M)	water	water -EtOH (1:1)
k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	15.0	—	—	—	—	0.0263
	20.0	1.85	0.0518	0.0486	0.0446	0.0382
	23.0	2.60	0.0725	0.0703	0.0660	—
	25.0	3.18	0.0895	0.0888	0.0845	0.0612
	27.0	4.15	0.105	0.112	0.107	—
	30.0	4.59	0.140	0.151	0.150	0.102
	33.0	5.85	0.187	0.208	0.214	—
	35.0	7.81	0.224	0.267	0.266	0.167
	40.0	—	—	—	—	0.262
	Ea(kcal mol <sup>-1</sup> )		15.6	17.2	19.3	21.1
A (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		7.9×10 <sup>11</sup>	3.3×10 <sup>11</sup>	1.3×10 <sup>13</sup>	2.4×10 <sup>14</sup>	1.0×10 <sup>11</sup>

### 3. 2 活性化エネルギーと頻度因子

Fig. 2はいろいろな媒体での速度定数kについての Arrhenius プロットである。図から明らかなようにプロットはいずれも良い直線になる。直線の勾配から活性化エネルギー Eaが、交点から頻度因子 Aが求まる。結果は速度定数と共に Table. 1 に示してある。

### 3. 3 速度定数に及ぼす界面活性剤濃度の影響

反応速度に及ぼすミセル効果を詳しく調べるために、界面活性剤濃度を変えて速度定数を求めた。

Fig. 3は速度定数kの SDS及びDTAB濃度依存性を示したものである。DTABミセル系においては濃度依存性はほとんど見られない。それに対し、SDSミセル系においてはcmc<sup>12)</sup>近傍での急激な増大が観測され、更に SDS濃度を増加していくとkはやや減少する。

### 3. 4 速度定数に及ぼす酸濃度の影響

水-エタノール均一系でのBLMBの吸収スペクトルが酸濃度によって可逆的に変化することから、BLMBにプロトン付加平衡が存在することがわかった。それ故、酸濃度がBLMBとFe<sup>3+</sup>の反応の速度にどのような影響を及ぼすかを調べてみた。Fig. 4は水-エタノール均一系での結果を示したものである。硫酸、硝酸いずれの場合でも酸濃度の増加と共に速度定数kは減少する。又、同一酸濃度では硝酸系の速度定数の方が硫酸系の速度定数よりもかなり大きい。これはFe<sup>3+</sup>が硫酸とFeSO<sub>4</sub>を形成するためであると考えられる<sup>13)</sup>

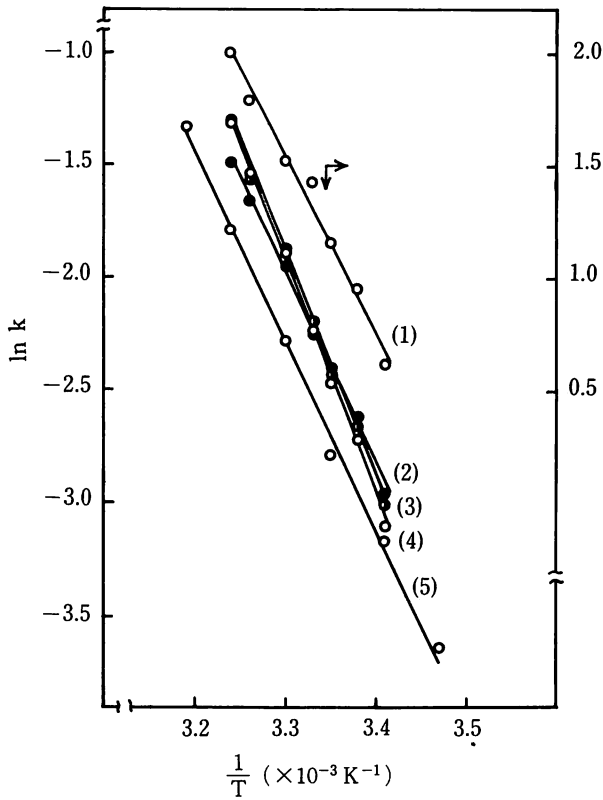


Fig. 2 Arrhenius plots of the second order rate constants for the reaction between BLMB and iron(III) ions in various solutions containing 0.025M sulfuric acid. (1) 0.025M SDS, (2) 0.012M Brij35, (3) 0.028M DTAB, (4) water, (5) water-ethanol(1:1).

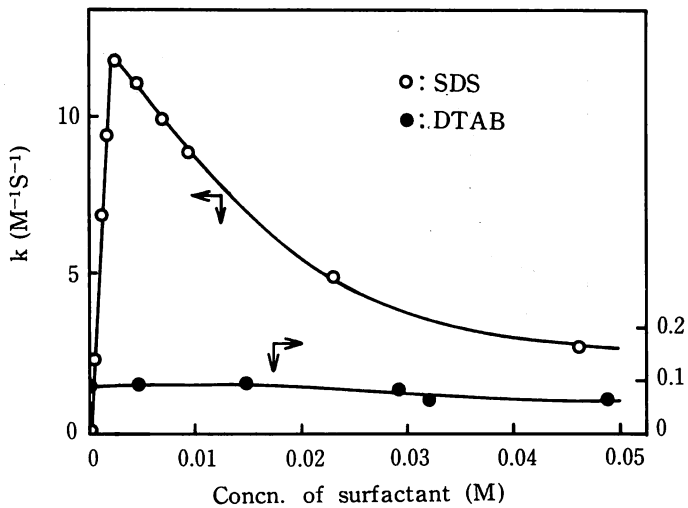


Fig. 3. Plots of the second order rate constant as a function of the surfactant concentrations at 25 °C.

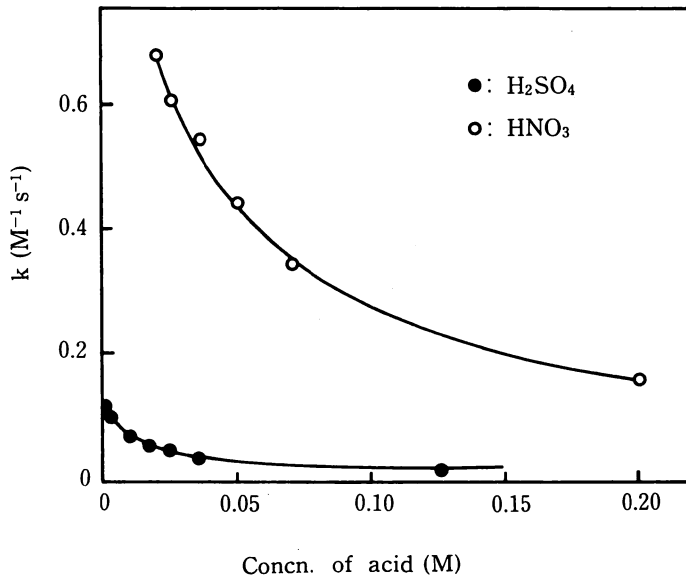


Fig. 4. Plots of second order rate constants as a function of the acid concentrations at 25°C.

### 3.5 BLMBのミセルへの吸着

#### 3.5.1 DTAB

前述 (3.1、3.3) の実験において速度定数に及ぼすDTABミセルの効果がほとんど観測されなかったため、硫酸存在下におけるBLMBのDTABミセルへの吸着量を調べた。

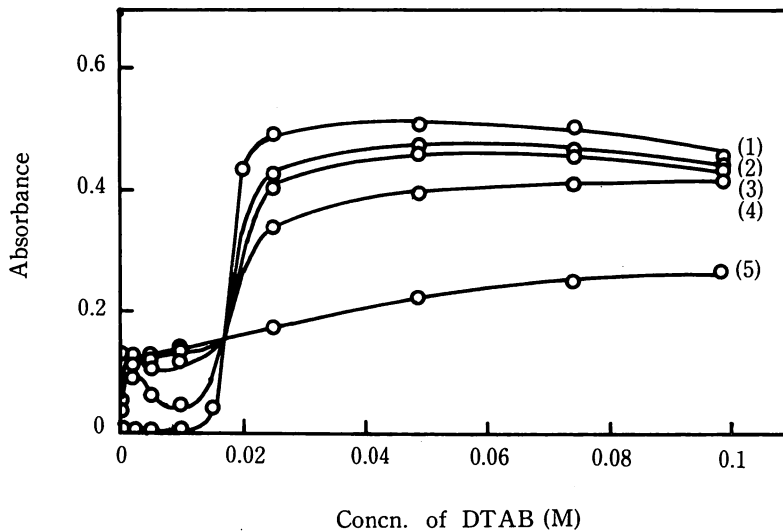


Fig. 5. Absorbances of BLMB solutions containing sulfuric acid at 260 nm as a function of the DTAB concentrations. Concn. of BLMB:  $1.04 \times 10^{-5}$  M. Concn. of sulfuric acid: (1) 0, (2)  $5 \times 10^{-4}$  M, (3)  $1 \times 10^{-3}$  M, (4)  $5 \times 10^{-3}$  M, (5)  $2.5 \times 10^{-2}$  M.

Fig. 5 はいくつかの硫酸濃度でのDTAB濃度変化によるBLMBの260nmでの吸光度変化を示したものである。図から明らかのように硫酸が存在しない場合、BLMBはDTABのcmc ( $0.015M^4$ ) 以下ではほとんど水に溶解しないがcmc以上になると溶解することがわかる。このことから、BLMBは全てミセル相に溶解していると結論できる。又、DTAB濃度が $0.03M$ 以上で吸光度に変化がないことからDTABミセル中でのBLMBのモル吸光係数は $4.90 \times 10^4$ と求められる。又、硫酸濃度が増大するとcmc以下においてもBLMBは溶解することが認められる。

任意の濃度の硫酸を含むミセル溶液におけるBLMBの水相とミセル相への分配を評価するために水相中におけるBLMBの吸光係数を求めた。

Fig. 6 は、界面活性剤を含まないBLMBの $0.025M$ 硫酸溶液の $260nm$ における吸光度を、加えたBLMBの濃度に対してプロットしたものである。実験に用いたBLMBの濃度範囲で良い直線が得られることから加えたBLMBは全て $0.025M$ 硫酸水溶液に溶解していることがわかる。直線の勾配から $260nm$ におけるモル吸光係数は $1.15 \times 10^4$ と求められた。

又、Fig. 7 は、BLMB濃度を一定 ( $1.04 \times 10^{-5}M$ ) にして、界面活性剤を加えずに硫酸濃度を変化させたとき、水に溶解するBLMBの $260nm$ における吸光度を硫酸濃度に対してプロットしたものである。図の吸光度曲線の硫酸濃度の高い部分からもBLMBのモル吸光係数として $1.15 \times 10^4$ の同じ値が得られた。なお、硫酸溶液中に溶解しているBLMBは全てプロトン付加した状態( $BLMBH^+$ )として存在すると考えられる。

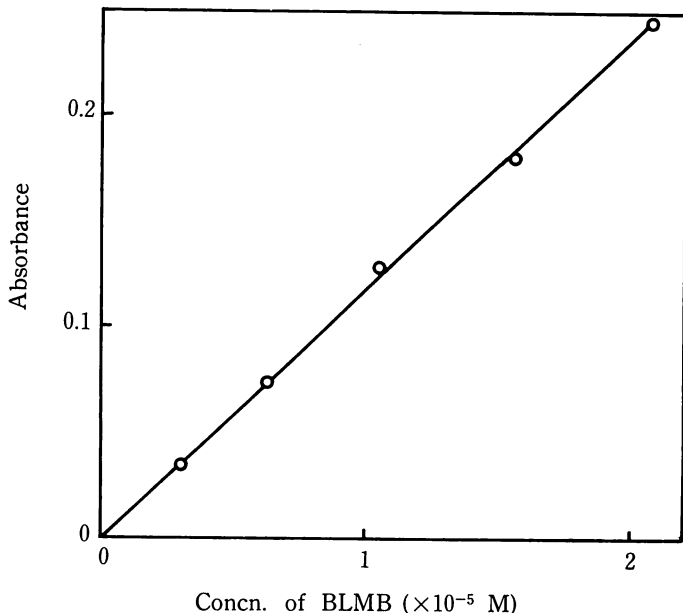


Fig. 6 Absorbance of BLMB solubilized by  $0.025M$  sulfuric acid at  $260nm$  as a function of the added concentrations of BLMB.



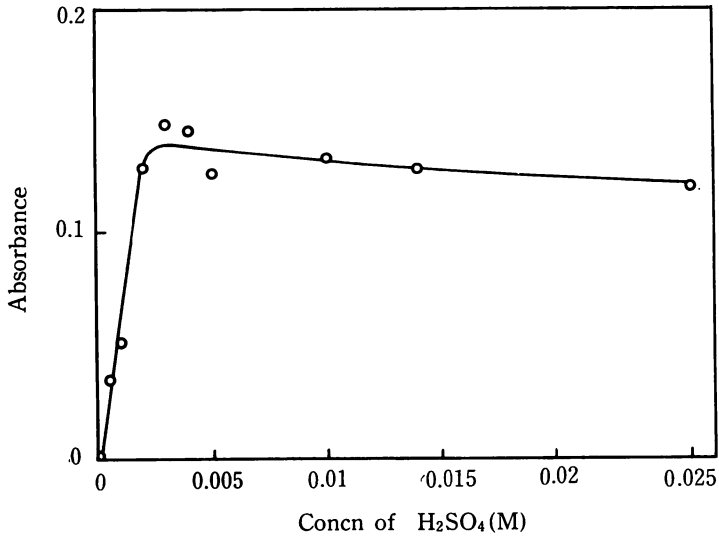


Fig. 7. Absorbance of BLMB solubilized in water by sulfuric acid at 260 nm as a function of the latter concentration.

BLMB のミセル相と水相中でのモル吸光係数を用いて(2)式から任意のミセル溶液におけるミセル相に存在する BLMB の百分率  $f_m$  を計算することができる。

$$f_m = \frac{A - \epsilon_w C_t}{(\epsilon_m - \epsilon_w) C_t} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_w$  はそれぞれ BLMB がミセル相及び水相に存在するときのモル吸光係数、 $A$  は任意のミセル溶液で観測される吸光度、 $C_t$  は BLMB の全濃度を表わす。

この式を用いて計算した 0.025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含む溶液中での  $f_m$  の値を DTAB 濃度に対してプロットしたのが Fig. 8 である。

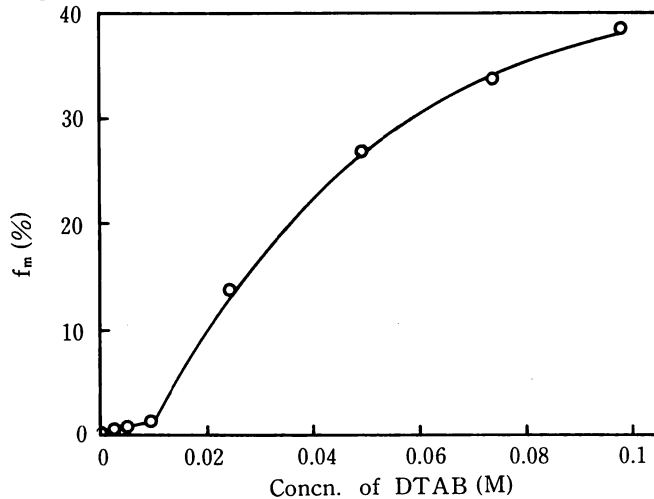


Fig. 8. The percent of BLMB bound to micelles in the solutions containing 0.025M sulfuric acid as a function of DTAB concentrations. Concn. of BLMB :  $1.04 \times 10^{-5}$  M.

### 3.5.2 SDS

SDSについてもBLMBの吸着量を調べてみた。Fig. 9は硫酸が存在しない場合と0.025M存在する場合の260nmにおけるBLMBの吸光度のSDS濃度依存性を示したものである。硫酸が0.025 M存在する場合、SDS濃度の全領域において吸光度がほとんど一定で、BLMBH<sup>+</sup>として存在することを示している。図からも明らかなように、BLMBH<sup>+</sup>は水相でもミセル相でもほぼ同じ大きさのモル吸光係数を持つため吸光度変化からミセル相への吸着量を求めることはできない。しかし、ミセルの負の表面電荷との静電的相互作用でほとんど全てのBLMBH<sup>+</sup>がミセル相に存在すると考えられる。

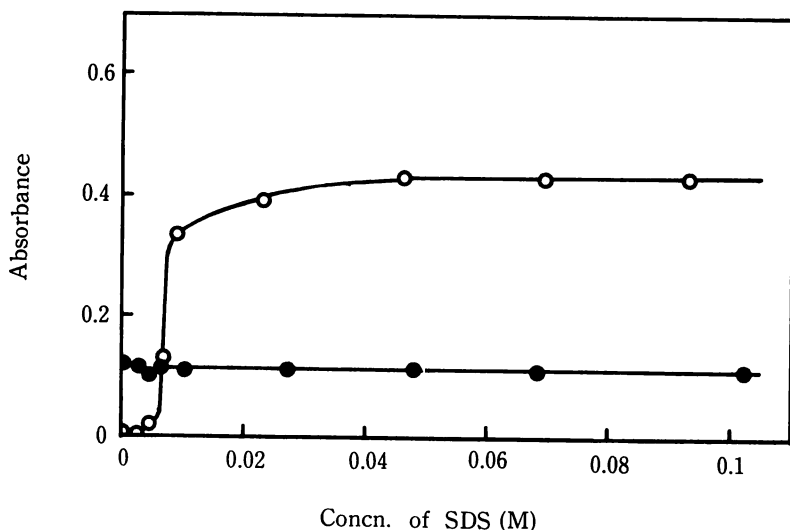


Fig. 9. Absorbances of BLMB solutions in the absence (○) and presence (●) of 0.025M sulfuric acid at 260 nm as a function of the SDS concentrations. Concn. of BLMB :  $1.04 \times 10^{-5}$ M.

## 4 考 察

Table 1に示してあるように、25.0℃における速度定数はSDSミセル系で水溶液中の約40倍、DTAB及びBrij 35両ミセル系で水溶液の場合とほぼ同じ値、水-エタノール均一系ではそれよりも少し小さい値となっている。

DTABミセル水溶液中では、Fe<sup>3+</sup>はミセルの正の表面電荷のためにミセル相に存在すると思われるBLMBへ近づき難く、その結果、速度定数kはかなり小さな値になるものと期待される。しかしながら、実際に求められた速度定数は均一系での場合とほぼ同じ値である。これは、ミセル相に存在するBLMBのほとんどが、酸のためにプロトン付加した状態(BLMBH<sup>+</sup>)としてバルク水相に移動し、そこでFe<sup>3+</sup>と反応するのでミセルの影響をほとんど受けなくなるためと思われる。このことは、測定に用いた溶液では約85%のBLMBがBLMBH<sup>+</sup>としてバルク相に存在することを示すFig. 8の結果とも一致する。更に又、Fig. 2のArrheniusプロットから得られる活性化エネルギーがDTAB系と水溶液系でほとんど同じ値であることも上記の解釈を支持する。

SDS ミセル系において速度定数  $k$  がかなり大きくなるのは、これまでもいくつかの反応について報告されているように、静電的相互作用による反応物のミセル表面への濃縮効果に基づくものと考えられる<sup>4),5),12),13)</sup>。すなわち、SDS ミセルの負の表面電荷のために水相中の  $\text{Fe}^{3+}$  がミセル表面に濃縮されるので、同じくミセル表面に存在する  $\text{BLMBH}^+$  (Fig. 9 の結果から実験条件下ではほとんど全ての  $\text{BLMB}$  がプロトン付加している) との反応が促進されることになる。更に、SDS ミセル系での活性化エネルギーが水溶液中での値や、バルク相中で反応が起こると考えられる DTAB ミセル系での値よりも小さくなっていることから、SDS ミセル表面が、電子移動過程を容易にし、その結果、速度定数  $k$  の増大に何らかの寄与をしているとも考えられる。

Fig. 4 において、酸濃度の増加と共に速度定数  $k$  が減少するのは、酸と共に  $\text{BLMBH}^+$  の濃度が増大し  $\text{Fe}^{3+}$  との間に静電反発を生じるためだと考えられる。又、水溶液に比べて水-エタノール系で速度定数が小さくなっているが、これは Pelizzetti 等<sup>12)</sup> がアルコール-水混合溶媒中でのフェノチアジンと  $\text{Fe}^{3+}$  の反応において、アルコールの割合を増すと速度定数が減少することを報告している事と類似している。彼らはそれに対する説明を与えてないが、おそらくアルコールの添加の結果、媒体の誘電率が低下し、 $\text{BLMBH}^+$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の同種電荷同志の反発が強められ速度定数が小さくなると思われる<sup>14)</sup>。

非イオン性界面活性剤である Brij 35 ミセル水溶液中での速度定数は DTAB 及び水溶液中での値とほとんど同じである。これは DTAB 系と同様、酸が共存するために大部分の反応はミセルとは関係のないバルク水相で進行することを示唆している。しかし、Fig. 1 に見られるように反応の進行と共に観測されるプロットの上向きのは逆は逆に、ミセルの関与を意味しており、この系の反応についてはもっと詳しい研究が必要である。

## 参 考 文 献

- 1) G. Cohen, Chem. Ber., 33, 1567 (1900).
- 2) W. J. Gensler, J. R. Jones, J. J. Bruno, and D. M. Bryan, J. Org. Chem., 31, 2324 (1966).
- 3) H. A. Plotts, A. H. Wood, and C. C. Cook, J. Appl. Chem. Biotechnol., 22, 651 (1972).
- 4) J. H. Fendler, and E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975.
- 5) E. Cordes, Ed., "Reaction Kinetics in Micelles", Plenum Press, New York, 1973.
- 6) H. Obata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1057 (1961).
- 7) L. Chalkeley, J. Am. Chem. Soc., 47, 2055 (1925).
- 8) G. J. W. Ferrey, Analyst, 69, 54 (1944).
- 9) C. G. Hatchard and C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., A, 235, 518 (1956).
- 10) J. L. Kuruz, J. Phys. Chem., 66, 2239 (1962).
- 11) R. G. Geer, E. H. Eylar, and E. W. Anacker, J. Phys. Chem., 75, 369 (1971).
- 12) C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, and D. Meisel, J. Phys. Chem., 87, 399 (1983).
- 13) E. Pelizzetti and E. Paramauro, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 996 (1979).
- 14) A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanisms", Wiley, New York, 1961, Chapter 7.