

博士学位論文

水溶液中での異種溶質間相互作用  
と分析化学への応用

二〇〇二年二月

熊本大学大学院自然科学研究科

鄭 今子

# 目 次

第 1 章 序論	
1.1 疎水性溶質の疎水性を評価する方法	1
1.2 溶質の疎水性を評価する尺度	3
1.3 本研究概要	4
1.3.1 シクロデキストリンについて	4
1.3.2 カリックスアレーンについて	6
1.3.3 イオン交換樹脂について	8
1.3.4 ODS について	10
1.3.5 陰イオン界面活性剤について	12
1.4 本研究内容	12
1.4.1 溶液中でのシクロデキストリンとアルコールとの会合定数の測定	12
1.4.2 水溶液中でのカリックスアレーンとアルコールとの会合定数の測定	13
1.4.3 イオン交換樹脂に対するアルカン類の捕捉能	13
1.4.4 ODS に対する有機非電解質の親和性	14
1.4.5 陰イオン界面活性剤の新しい定量方法の開発	14
参考文献	15
論文発表状況	17
第 2 章 水溶液中でのシクロデキストリンとアルコールとの会合定数	18
2.1 緒論	18
2.2 実験	19
2.2.1 試薬と装置	19
2.2.2 実験操作	20
2.3 結果と考察	21
2.4 結語	52
参考文献	53

第 3 章 水溶液中でのカリックスアレーンとアルコールとの会合定数の測定	54
3.1 緒論	54
3.2 実験	55
3.2.1 試薬と装置	55
3.2.2 測定原理	56
3.2.3 実験操作	58
3.3 結果と考察	59
3.4 結語	86
参考文献	88
第 4 章 イオン交換樹脂に対するアルカン類の捕捉能	89
4.1 緒論	89
4.1.1 イオン交換樹脂について	89
4.1.2 溶解度	90
4.1.3 本研究内容	91
4.2 実験	92
4.2.1 試薬と装置	92
4.2.2 実験操作	93
4.2.2.1 樹脂のコンディショニング	93
4.2.2.1.1 予備処理	93
4.2.2.1.2 コンディショニング	94
4.2.2.2 イオン交換樹脂に対するアルカンの捕捉量の測定	94
4.2.2.3 検量線の作成	96
4.3 結果と考察	96
4.3.1 捕捉能に影響を及ぼす因子	96
4.3.1.1 蒸気圧の算出	96
4.3.1.2 溶質蒸気循環法での通気時間の影響	112
4.3.1.3 イオン交換樹脂の種類による捕捉能への影響	112
4.3.1.3.1 イオン交換樹脂の交換基の影響	112

4.3.1.3.2	イオン交換樹脂の架橋度の影響	113
4.3.2	溶質の種類による捕捉能の違い	114
4.3.2.1	溶質分子の表面積の影響	114
4.3.2.2	同じ炭素数のアルカン類	116
4.3.3	捕捉機構	116
4.4	結語	116
	参考文献	118
第5章	ODS に対する有機非電解質の親和性	119
5.1	緒論	119
5.2	実験	122
5.2.1	試薬	122
5.2.2	実験装置	123
5.2.3	実験操作	123
5.3	結果と考察	124
5.4	結語	152
	参考文献	154
第6章	陰イオン界面活性剤の新しい定量方法の開発	155
6.1	緒論	155
6.2	実験	156
6.2.1	試薬	156
6.2.2	器具と装置	157
6.2.3	標準操作	157
6.3	結果と考察	158
6.3.1	吸着特性	158
6.3.2	検量線	160
6.3.3	回収率	163
6.3.4	実験因子の影響	163
6.3.4.1	振り混ぜ時間の影響	163

6.3.4.2	Heptane 添加の影響	164
6.3.4.3	硫酸の影響	167
6.3.5	妨害イオンについて	169
6.3.6	水道水及び河川水試料への適用	169
6.3.7	溶媒抽出に依らない AS の分析法について	171
6.3.7.1	概観	171
6.3.7.2	吸着促進剤としての Heptane	173
6.3.7.3	洗浄液としての MIBK の使用	174
6.4	結語	176
	参考文献	177
	謝辞	178
	付録	179
	論文 1	180
	論文 2	183
	論文 3	185

# 第1章 序論

## 1. 1 疎水性溶質の疎水性を評価する方法

疎水性物質の疎水性を評価するのは、物理化学のみならず環境化学の領域でも非常に重要である。通常、疎水性化合物の1-オクタノールと水間の分配係数 ( $K_{ow}$  と略記、分配平衡状態における1-オクタノール相中の目的物質の濃度を水相中の目的物質の濃度で除した値) が疎水性の尺度として使われている<sup>1)</sup>。炭化水素化合物の  $K_{ow}$  は化学種の疎水性を評価する物理化学パラメーターとして広く使われている<sup>2)</sup>。また、水に対する種々の炭化水素化合物の溶解度は、それらの  $K_{ow}$  値と相互に関連していることが証明されている<sup>3)</sup>。

分配係数を測定する方法にはいくつかある。その中で、generator-column 法<sup>4)</sup>、reversed-phase HPLC 法<sup>5)</sup>、centrifugal partition chromatography 法<sup>6)</sup>、shake-flask 法 (分配法ともよばれる) が代表的なものである。このうち、分配法は古典的な方法であるが、現在でも広く使用されている。

$K_{ow}$  は、両相中で溶質が分配平衡に達した後、両相中の溶質の濃度を測定して求める。水相中の溶質溶解度の測定は、一般に、溶質の飽和水溶液を調製する段階と水溶液中の溶質濃度を測定する段階に大別されるが、水相中の溶質濃度測定の信頼性は、近年の分析手段の進歩に伴って、著しく向上し、低濃度の分析種でも精度良く定量できるようになった。また、液体クロマトグラフィーの技術を用いることにより、分析種の濃縮、あるいは不純物の分離が容易に行えるようになった。しかしながら、飽和水溶液の調製そのものについては、これまであまり改良策が取られていなかった。現在では、得られる水溶解度の信頼性は、飽和水溶液の調製過程によるところが大きい。従来、飽和水溶液の調製に最も普通に用いられている方法は分配法である。分配法は、一定温度に保った水中に過剰量の溶質を加え、長時間攪拌した後、長時間静置し、その上澄み液を取り出す方法である。この方法は特別な装置を必要としないため、簡便で汎用性がある。しかし、その反面、飽和水溶液の調製に時間がかかり、さらに、いくつかの欠点がある。例えば、溶質が容器の壁に吸着して溶解度の値が実際よりも低くなったり、逆に、溶質相の微小粒子、あるいは微小油滴が水相に混入して真の値よりも高い値が得ら

れることがある。これに代わる方法として、近年考察されたのが May らによるカラム法である<sup>7)</sup>。この方法は、2個のカラムを直列に連結し、一方のカラム内で溶質の飽和溶液を調製し、他方のカラムで溶質を分析することによって、上述した吸着による溶解度の低下並びに過剰量の溶質相の混入による誤差を回避できるように工夫した方法である。この方法の特徴は、高速液体クロマトグラフィー用分離カラムが連結されているので、分析種のシグナル（クロマトグラムのピーク）から妨害種のそれが分けられる点である。このカラム法を用いれば、短時間で精度良く溶解度を得ることができる。しかしながら、このカラム法でも溶質相を水と直接接触させる点では、分配法と本質的に変わるものではない。また、分配法で  $K_{ow}$  を測定するとき、微小油滴が水相中に混入して、 $K_{ow}$  値の測定に影響を与えるのを避けるために、Bruijn らは 1-オクタノール相と水相を極めて穏やかに攪拌して、油滴の発生を防ぐ方法を提案した（Slow-stirring method と呼ぶ）<sup>8)</sup>。しかし、この方法は分配平衡を達成するのに極めて長い時間を要するという欠点がある。

そこで、液体あるいは固体の溶質そのものを用いる代わりに、一定温度でそれと平衡関係にある蒸気を用いて、それを水中に通気・循環させることによって飽和水溶液を調製する「溶質蒸気循環法」という方法を開発し、種々の溶質に適用してきた。この方法の利点は以下の通りである：a) 比較的短時間で飽和水溶液が調製できる、b) 微小溶質相の混入の恐れがない、c) 過剰量の溶質相を分離する必要がない、d) 水相中の温度を一定に保ちつつ、溶質相の温度を水相温度まで変化させ（溶質蒸気圧を変える）、溶質で飽和された水溶液を調製することが可能である。

本学位論文の第4章では、溶質蒸気循環法を用いて有機非電解質の飽和水溶液の調製について述べる。疎水性の非電解質は通常、多かれ少なかれ揮発性であるから、溶質蒸気循環法は、これらの溶質にも応用できる。この方法は分配法と同じ原理に基づいているが、溶質相と水相を直接接触させずに、溶質相に空気を導入し、発生する揮発性物質の蒸気を水相に導き、再び溶質相に誘導する方法である。密閉された系内で揮発性物質を溶質相と水相間で循環させることによって、揮発性物質を両相間で分配平衡に達せさせる。この方法によると、通常 *Shake-flask method* あるいは *Slow-stirring method* に比べて、溶質が両相間で分

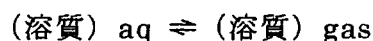
配平衡に達する時間を大幅に短縮できる。しかも、有機相と水相は直接接触してないから、水相中に溶質の微粒子や油滴が生じることがない。

溶質蒸気循環法は、従来の分配法 (Shake-flask method) に比べて、短時間で分配平衡を達成でき、しかも、水相中には溶質油滴が生成しないという利点がある。さらに、この方法は、水相中に界面活性剤のような非揮発性溶質が共存する系にも適用できるという特長がある。

## 1. 2 溶質の疎水性を評価する尺度

ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの三種類の物質を例にとって疎水性を考えてみる。水に対する溶解度は 25℃で、それぞれ、 $2.07 \times 10^{-2}$ 、 $2.35 \times 10^{-4}$ 、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である。常識的には、水に最も溶解しにくいアントラセンが最も疎水的であると思いがちである。

物質が水に溶ける過程は、液体あるいは固体状態で存在する溶質分子の集合体 (溶質相) がバラバラの分子になる過程と分子が水和される過程とに分けられる。この二つの過程の総和が溶解度となって現れる。上の三つの物質の蒸気圧は、25℃でそれぞれ、 $1.26 \times 10^4$ 、10.98、 $8.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  である。即ち、この順に、溶質相をバラバラにするには大きなエネルギーを要することが分かる。蒸気圧(P)を溶解度(X、モル分率)で除した値、即ち、ヘンリー係数  $K_H (=P / X)$  をとると、上記三つの溶質は、25℃でそれぞれ、 $3.38 \times 10^7$ 、 $2.52 \times 10^6$ 、 $2.11 \times 10^5 \text{ Pa}$  となる。ヘンリー係数は、

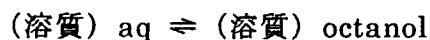


の平衡定数であるから、この値が大きいほど、溶質は水相中から気相中に移行しやすい、即ち、疎水的となる。この例からも分かるように、溶質の疎水性を水溶解度と関係づけて考えるのは危険である。

従来、ある種の有機溶媒 (1-オクタノールが最も広く用いられている) と水との間で溶質が分配される程度、即ち、分配係数、 $K_{ow} (=C_o / C_w)$  が疎水性の尺度として推奨されている。ここで  $C_o$  と  $C_w$  は、それぞれ、分配平衡時の (水で飽和された) 1-オクタノール相と (1-オクタノールで飽和された) 水相中での溶質の濃度である。現在までに極めて多数の溶質について  $K_{ow}$  が測定されている<sup>9)</sup>。分配係



数は、



の平衡定数であるから、この値が大きいほど、溶質は水相中から 1-オクタノール相に移行しやすくなる。 $K_{o/w}$  は疎水性の尺度として有用である<sup>10)</sup>。分配係数の大きさは溶質分子の表面積と密接に関係している<sup>11)</sup>。

## 1. 3 本研究概要

### 1. 3. 1 シクロデキストリンについて

シクロデキストリン(CyD と略記)は  $\alpha$ -D-グルコピラノースを構成単位とする環状のオリゴ糖であり、底の抜けたバケツ状構造をしている(Fig.1-1)。その構成単位 6、7、8 個のものを、それぞれ、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -CyD と呼ぶ。空洞の小さい方に一級炭素について水酸基、大きい方に二級炭素について水酸基があり、分子の外側及び入口付近は親水性である。ちなみに、25℃での飽和水溶液の濃度は、それぞれ、 $0.149\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\alpha$ )、 $0.0163\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\beta$ )、 $0.179\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\gamma$ )である<sup>12)</sup>。一方、CH 結合とエーテル結合で囲まれた空洞内部は疎水的環境にある。空洞の内径と内容積は、文献によって若干異なるが、平均すると次のようになる。空洞の内径は、 $0.57\text{nm}$  ( $\alpha$ )、 $0.78\text{nm}$  ( $\beta$ )、 $0.95\text{nm}$  ( $\gamma$ )で、内容積は、 $0.150\text{nm}^3$  ( $\alpha$ )、 $0.270\text{nm}^3$  ( $\beta$ )、 $0.400\text{nm}^3$  ( $\gamma$ )である。また、空洞の深さはいずれも  $0.7\text{nm}$  である。

CyD の最も重要な特性は、ホストとしてその空洞に種々の物質をゲストとして取り込み、包接化合物を形成することである<sup>13-16)</sup>。ゲスト化合物は、酸、アルコール、アミン及び小さな無機イオン(例えば、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、ハロゲンアニオンなど)といった極性物質から<sup>17)</sup>、高度に無極性の脂肪族、芳香族炭化水素、さらには希ガス<sup>18)</sup>にいたるまで極めて広い範囲にわたっている。包接化合物は、溶液中でも結晶中でも形成される。ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド中でも包接は起こるが<sup>19)</sup>、通常は水が溶媒として用いられる。

CyD は、水溶液中で種々の溶質をゲストとして空洞内部に取り込み、包接体を形成する。一般に、疎水性溶質ほど取り込まれやすいが、ゲスト分子と CyD 空洞との立体的適合性が大きく影響する。ゲスト分子の大きさが CyD の空洞の大きさ

に適合すればするほど、包接化合物を形成しやすい<sup>20)</sup>。空洞サイズに比べて大きすぎても小さすぎても、ゲストとしての安定性は低下する。ゲスト分子と CyD は 1 : 1 包接体を形成することが多いが、両者の相対的な大きさを反映して、1 : 2 及び 2 : 1 の包接体も生成する<sup>21,22)</sup>。

CyD は、それ自体無害であり、水に溶けにくい薬剤を、あたかも親水性のオペラートにくるんだように、可溶化させたり、熱安定性を増し、薬効を持続させる能力があることから、医薬学分野で注目されている<sup>23)</sup>。CyD の構造、反応性、応用性については、多数の優れた解説書や総説が公表されている<sup>24, 25)</sup>。

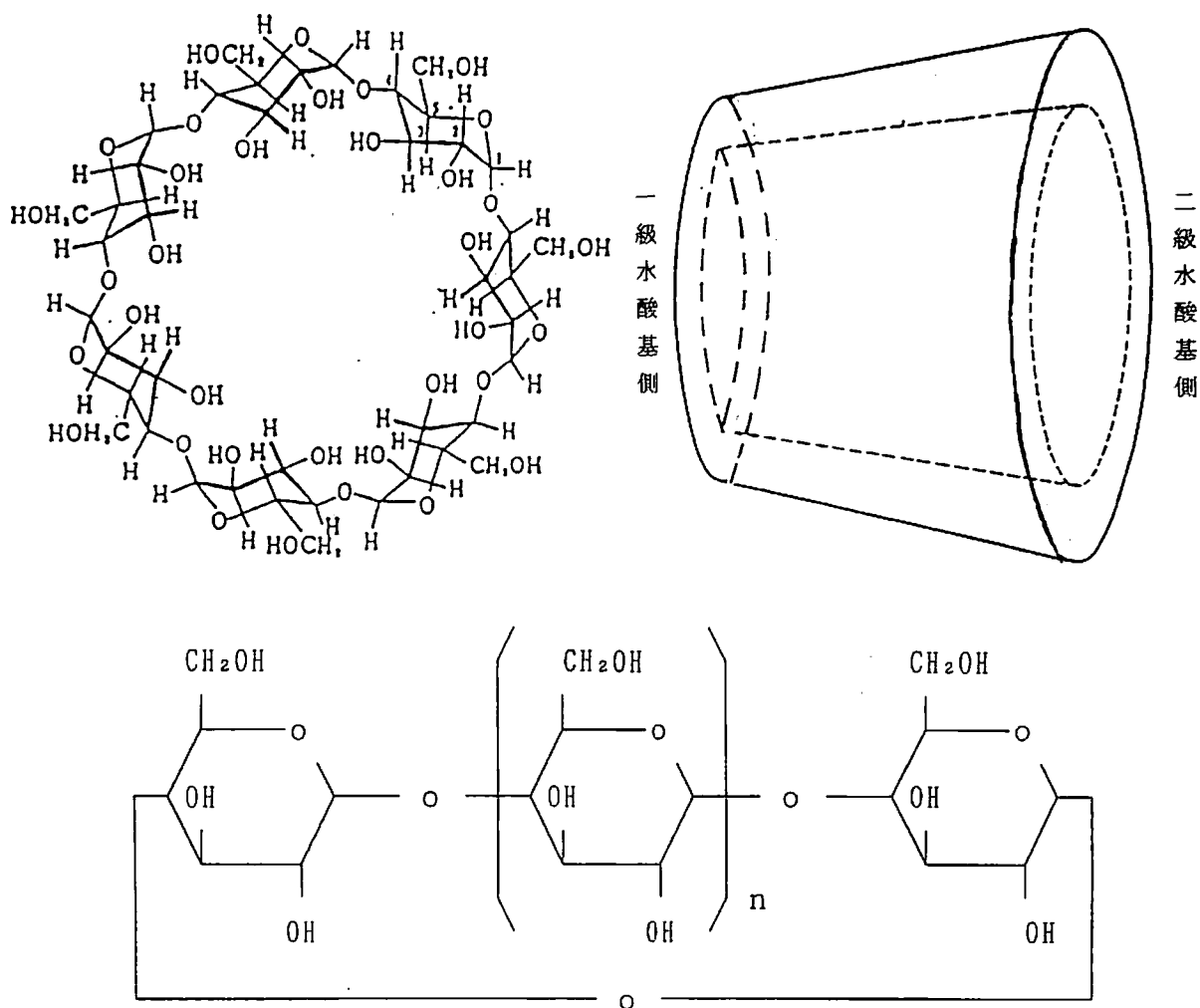


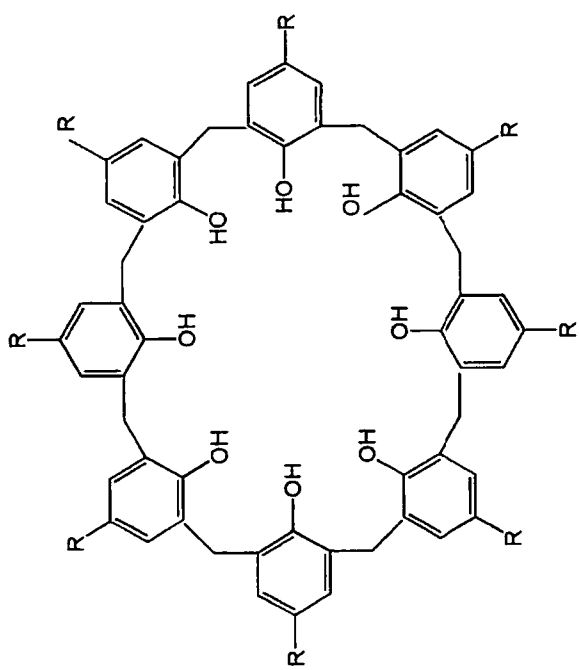
Fig.1-1 Structure of cyclodextrin  
 $n=4(\alpha)$ ,  $5(\beta)$ ,  $6(\gamma)$

### 1. 3. 2 カリックスアレーンについて

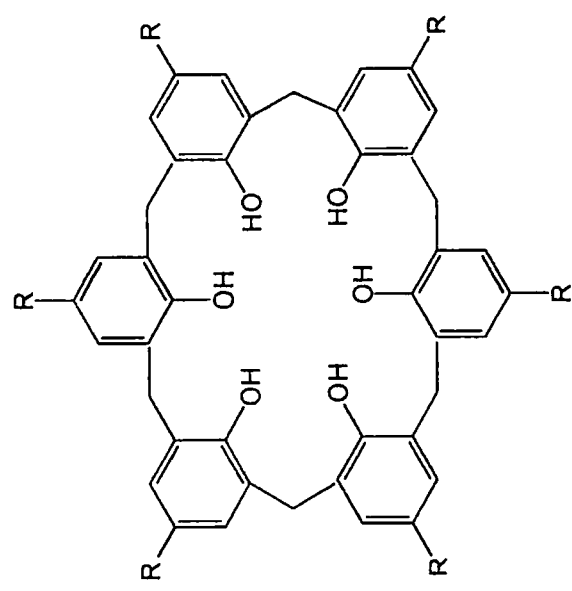
カリックスアレーン(Calixarene)はフェノール(Phenol)とホルムアルデヒド(HCHO)のアルカリ条件下での縮合によって生成する物質であり、シクロデキストリン、シクロファンに続く第三の包接化合物である。合成反応条件(塩基の種類、濃度及び温度など)を厳密に調節すれば、環の大きさの異なるものを選択的にかつ多量に合成することが可能である。Fig.1-2に Calix[4, 6, 8] arene の構造を示す。

カリックスアレーンは、複数のベンゼン環がメチレン基によって連結されたもので、環状構造を有し、リングの一方の端にフェノール性水酸基、他方の端に芳香環を持ち、様々な機能性官能基を導入することが可能である。芳香環の回転による立体異性体が存在し、かさ高い置換基を導入したり、架橋することによって回転を抑制する研究もなされている。カリックスアレーンは、現在まで、フェノール性水酸基またはベンゼン環のパラ位に置換基を導入する合成に関する研究、その生成物の機能に関する研究、金属陽イオンに対する包接化合物の形成とその選択性に関する研究が主として行われ、有機化合物に対する包接体形成についての研究はほとんど行われていない。これは、シクロデキストリンとは異なって、カリックスアレーンが安定な包接化合物の結晶を生成しないためである。また、カリックスアレーン自身が有機化合物であるため、水に対する溶解度が小さく、水溶液中でのゲスト物質との会合を調べるのが難しく、安定な包接化合物を結晶として単離するのが困難であることが、カリックスアレーンのホスト-ゲスト化学の研究を阻害する理由の一つになっている。

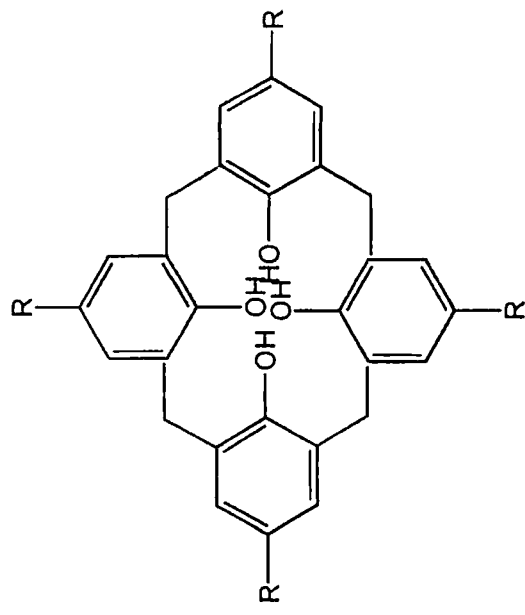
ホスト-ゲスト相互作用は、天然では酵素と基質に代表され、特異な相互作用を示す。人工の大環状ホスト分子としては、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレーンの3種類が代表的なものである。カリックスアレーンは、シクロデキストリンに似て、環状のオリゴマーであり、ホスト物質として用いられ、水溶液中で疎水性のゲスト物質を環の内側に取り込み包接体を形成するといわれている。ベンゼン環のパラ位にスルホン基が導入された水溶性のカリックスアレーン(water-soluble p-sulfonatocalix [n] arenes) —PSCA's はキャピラリー電気泳動法<sup>26)</sup>、陽イオン表面活性剤の測定<sup>27)</sup>、逆相液体クロマトグラフィーの移動相の添加剤<sup>28)</sup>あるいは固定相<sup>29)</sup>などに広く使用されている。カリックスアレ



Calix [8] arene



Calix [6] arene



Calix [4] arene

Fig.1-2 Structures of Calix [4, 6, 8] arene

ーンの最大の特徴は、メチレン基のまわりでベンゼン環が自由に回転できる点にあるが、それが包接体生成にどのような影響を与えるかを明らかにするのは、ホスト-ゲスト化学の分野で興味深い。この種のホスト-ゲスト包接機構の解明は、環境中での汚染物質の無害化とも関係し、環境化学の分野でも重要な役割を果たすことが期待される。

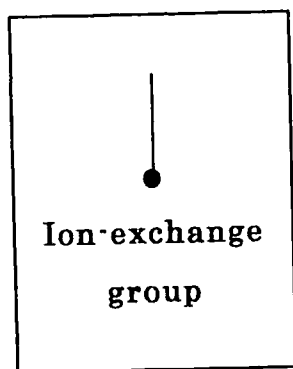
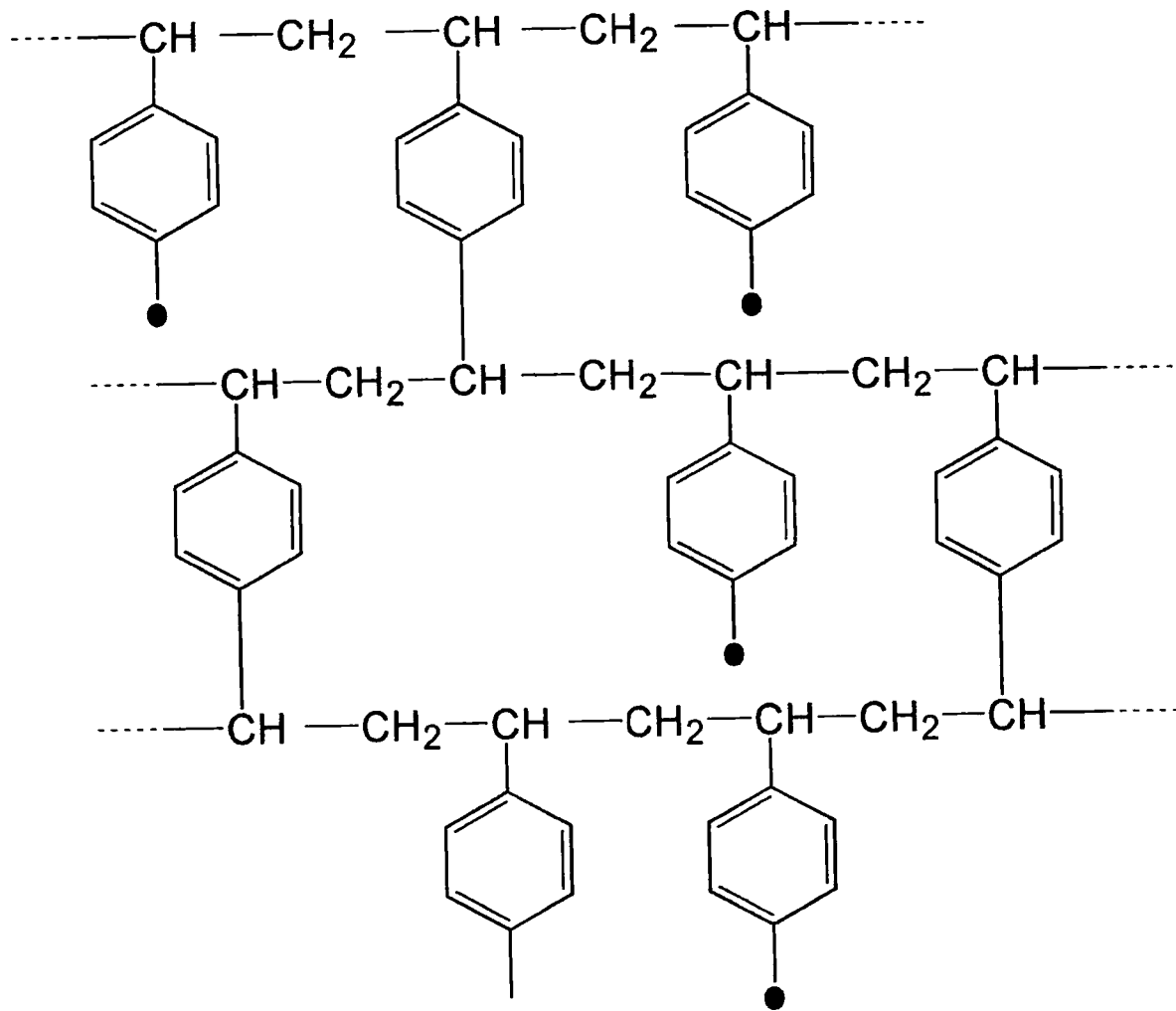
### 1. 3. 3 イオン交換樹脂について

イオン交換樹脂は交換能のある置換基をもつ、多孔質の不溶性樹脂の総称である。構造的には、三次元的網目構造の樹脂に共有結合でイオン交換基が保持された形となっている。Fig.1-3にはスチレンに橋架け剤としてジビニルベンゼンを共重合させた樹脂の構造が示してある。この他に、スチレンにアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリルを重合させたものがある。

イオン交換基の種類によって、陽イオン交換樹脂（陽イオンを交換可能）、陰イオン交換樹脂（陰イオンを交換可能）及び、両性イオン交換樹脂（酸性で陰イオンを交換、アルカリ性で陽イオンを交換、中間では両方のイオンを交換可能）となる。一般的な交換基としては、陽イオン交換樹脂では、 $-\text{SO}_3\text{H}$ （強酸性基）、 $-\text{COOH}$ （弱酸性基）、陰イオン交換樹脂では、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ （強塩基性基）、 $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$ （弱塩基性基）がある。イオン交換樹脂は一般に再生可能で、繰り返して使用できる。イオン交換樹脂の基体（骨格）自体は疎水性であるが、イオン交換基の存在によって樹脂は親水性となる。

網目構造の架橋度は、橋架け剤の割合を変えることによって調節することができ、架橋度が大きい樹脂ほど目の詰まった細かい網目構造持っていることになる。網目が疎になるほど水分子の侵入が容易であり、またイオンの樹脂相内への拡散浸透も容易となり、交換速度が大となる。しかし、イオン交換の選択性が低下する。これに反し網目構造を比較的に密にする（架橋度を増やす）とその弾性が大きくなるために水分子の侵入は困難となり、水に加えたときの膨潤度は小さくなり、イオンの拡散浸透も困難となり、交換速度が小となる。一般的にイオン交換樹脂の架橋度は4~14%にする。

化学的性質としては、酸または塩基の性質をもっているため、中和反応、中性



Dowex 50W :  $-\text{SO}_3\text{H}$

Dowex 1 :  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$

Fig.1-3 Structure of ion-exchange resin

塩分解反応、複分解反応などのイオン交換反応を行うほか、触媒作用、錯形成反応、抗菌作用などの性質がある。

イオン交換樹脂は酸、アルカリなどに溶けない。色は白色、黄色、橙色、赤褐色、褐色、黒色などがあり、半透明または不透明である。外形は不定形粒状または粒状であり、あまり固くはない。粒子の大きさも様々であるが、これは、イオン交換速度、圧損失、樹脂の膨張性に関係があり、粒子が小さいと、これらの値が大となる。見かけの密度は 0.6~0.9g /ml、水によって膨潤したものの真比重は 1.2~1.4 で、水分含有率は、交換イオン形によって異なるが、約 30~50%である。空隙率は 35~50%となっている。強酸性イオン交換樹脂の方が強塩基性イオン交換樹脂よりも耐熱性が大である。耐用温度が 40℃以上から 120℃以下であるので、より高い温度での使用可能な樹脂が望まれている。

イオン交換樹脂の最も重要な用途は純水製造、硬水軟化などの水の製造であって、イオン交換樹脂の使用量もこの用途におけるものが最も多い。なお、蔗糖、葡萄糖などの脱塩、脱色に用いられることも重要であって、これらはすでに工業的に実施されている。また、貴重な微量物質の分離抽出、妨害物質の除去や濃縮、金属の回収・精製、放射性廃液処理、医薬品の精製、分析化学などに広く利用されている。イオン交換樹脂が触媒作用、抗菌性を有することも注目すべきである。要するに、イオン交換樹脂は不溶性の多価酸または多価塩基であって、化学反応の重要な要素である酸または塩基の性質を全部持っているから、その応用・用途は今後益々拡大して行くであろう。

#### 1. 3. 4 ODS について

ODS (Octadecyl-bonded silica) は C<sub>18</sub>とも呼ばれ、化学結合型充填剤であり、逆相用固定相として用いられている。ODS はシリカゲル表面の OH 基を monochlorotrialkylsilane で処理し、アルキル基を化学結合によって導入し、これを固定相液体としたものである。アルキル基で覆われたシリカゲルは、髪をすくブラシを連想させることから、このような充填剤をブラシと俗称することもある。

液体クロマトグラフィーは、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が適用されるようになって、急速に発展し、現在では、科学のあらゆる分野で広範に利用さ

れている。液体クロマトグラフィーは、液-固クロマトグラフィー（LSC）と液-液クロマトグラフィー（LLC）に大別でき、LLCは、固定相と移動相の組み合わせによって、さらに2種類に分類できる。一つは、極性のない移動相と極性をもった固定相の組み合わせであり、他方は、極性のある移動相と極性のない固定相の組み合わせである。前者は正相型、後者は逆相型と呼ばれている。

極性物質であるシリカゲルを固定相とし、非極性の溶媒を移動相とする液体クロマトグラフィーがLSCである。この場合、シリカゲルは水でわずかに湿っている状態で、溶媒は極性のないものでなければならない。試料の極性は中程度であることが望ましい。試料は、シリカゲル表面を覆った水相と非極性の移動相との間で分配される。クロマトグラフィー操作中、ある程度の水分子がシリカゲル表面に常に保持されていることが、LSCをうまく遂行する上で必要不可欠の要件である。このため、移動相溶媒中に予め水を飽和させる。しかし、その水含有量を常に一定に保つのは難しく、LSCの再現性が乏しいことの原因になる。

LSCの乏しい再現性に対し、LLCでは、分離機構が分液漏斗による溶媒抽出と同じであり、再現性のある結果を得ることが比較的容易である。さらに、試料が変質しないという利点がある。しかし、その反面、連続した移動相の絶え間ない流れによって、支持体の表面を覆っている固定相液体が徐々に剥ぎ取られたり、溶かしだされて消失し、ついには、支持体そのものが露出してくる恐れがある（支持体が露出すると、LLCはLSCに変わる）。これを防ぐために、移動相に予め固定相液体を飽和させたり、Pre-columnの併用が行なわれてきた。

このLLCの欠点は、化学結合型充填剤の出現によって解消された。支持体の表面を液体で物理的に覆う代わりに、シリカゲル表面のOH基をmonochlorotrialkylsilaneで処理し、アルキル基を化学結合によって導入し、これを固定相液体とする。ODS、即ち、C<sub>18</sub>逆相用固定相がこれである。

現在では、化学結合型充填剤を固定相にした逆相型LLCが液体クロマトグラフィーの主流になっている。アルキル基は非極性であるから、逆相用であるが、アルキル基の末端にCN基やNH<sub>2</sub>（アミノ）基を導入したものは極性をもち、正相用となる。しかし、現在のところ、正相用充填剤は、これらの基が加水分解を受けやすいので、逆相用に比べて、充填剤としての寿命が短く、また、結果の再現性にやや難点がある。



### 1. 3. 5 陰イオン界面活性剤について

界面活性剤は、いわゆる洗剤と総称され、日常生活では必要不可欠な化学製品である。膨大な量の界面活性剤が生産され、消費されている。界面活性剤には多種多様なものが含まれるが、大別すると、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、中性界面活性剤の3種類に分類できる。このうち、陰イオン性界面活性剤 (Anionic Surfactant) は、日本では全部の界面活性剤の約78%を占め、主流になっている。

家庭排水中の界面活性剤は、河川での泡発生の原因物質となっていて、さらに、その毒性による生態系への影響が懸念されている。近年、下水道が整備されて、家庭排水が直接、河川に流れ込むことは少なくなったが、それでも、かなりの濃度の界面活性剤が日常的に河川水や飲料水中に含まれている。下水道施設が完備していない地域では、界面活性剤の自然環境に及ぼす影響はかなり大きい。上水を全面的に地下水に頼っているところ (例えば、熊本市) では、地下水の汚染がそのまま上水に影響する。その意味でも、微量といえども、上水中の界面活性剤を常時モニターするのは、地下水汚染を未然に防ぐためにも重要である。

## 1. 4 本研究内容

本学位論文は、以下の五つの章から構成されている。

### 1. 4. 1 溶液中でのシクロデキストリンとアルコールとの会合定数の測定

CyD は、水溶液中で種々の溶質をゲストとして空洞内部に取り込み、包接体を形成することが知られている。包接体の安定性の尺度となる会合定数は、CyD 化学の基本的物理量であり、その値を知ることは CyD-ゲスト包接体の分子設計において極めて重要である。水溶液中でのアルコールと  $\alpha$ -CyD 及び  $\beta$ -CyD との会合定数は Matsui らにより報告されている<sup>30)</sup>。しかし、 $\gamma$ -CyD との会合定数はまだ公表されていない。ヘッドスペースガスクロマトグラフィー (Headspace

gas chromatography) を用いて、水溶液中でのアルコールと CyD との会合定数を測定する新しい方法の開発と  $\gamma$ -CyD とアルコールの会合定数を求めた。

#### 1. 4. 2 水溶液中でのカリックスアレーンとアルコールとの会合定数の測定

ホスト-ゲスト相互作用は、天然では、酵素と基質に代表され、特異な相互作用を示す。人工の大環状ホスト分子としては、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレーンの3種類が代表的なものである。前2者についてはかなり研究されているが、カリックスアレーンはあまり研究されてなくて、「カリックスアレーンは第3の包接化合物になりうるか」という疑問が提示されている。水溶液中でカリックスアレーンとアルコールとの会合定数はまだ報告されていない。そこで、本研究はカリックスアレーンをホスト分子として、アルコール類をゲスト物質として、ホスト-ゲスト会合定数をヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定し、この会合系の特徴を明らかにする研究を行った。さらに、シクロデキストリンとカリックスアレーンとでは、アルコール分子を包接する際にもどのような違いがあるかについても考察した。

#### 1. 4. 3 イオン交換樹脂に対するアルカン類の捕捉能

イオン交換樹脂は水溶液中で種々の電解質を交換吸着する目的に広く用いられている。イオン交換樹脂は、骨格それ自体が疎水性であることから、水溶液中で疎水性の非電解質が樹脂に吸着あるいは分配されることが予想されるが、そのことを定量的に調べた研究は現在までに行われていない。そこで本研究では、溶質蒸気循環法を用いて有機非電解質（アルカン）の飽和水溶液を調製し、イオン交換樹脂の疎水性有機非電解質の捕捉挙動を明らかにする目的で、樹脂の種類、架橋度、並びに溶質の種類を変えて、樹脂の捕捉能力について研究を行った。さらに、これらの捕捉機構についても考察した。

#### 1. 4. 4 ODS に対する有機非電解質の親和性

逆相用 HPLC 充填剤 ODS は化学結合充填剤であり、液—液クロマトグラフィー (LLC) の主流になっている。ODS を固定相とし、メタノール—水を移動相とする液—液分配クロマトグラフィーにおける溶質の保持機構をヘッドスペースガスクロマトグラフィーで調べた。有機非電解質として、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ナフタレン、ビフェニルを用い、また、逆相用液体クロマトグラフィー (LC) の移動相として最も広く用いられているメタノール—水の混合溶媒を用い、この溶媒に溶質を溶かし、一定量の ODS を分散させ、平衡に達した後、気相中の溶質量をヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定し、1 g の ODS に捕捉された溶質量 (mmol) が溶質濃度に対してどのように変化するか (濃度プロフィール) について実験し、その結果を考察した。

#### 1. 4. 5 陰イオン界面活性剤の新しい定量方法の開発

陰イオン界面活性剤 (Anionic Surfactant) を定量する方法は、現在までに多数報告されている。日本の公定分析法 (JIS) であるメチレンブルー (MB) —クロロホルム法<sup>31)</sup>は多量のクロロホルムを消費するばかりでなく、操作に熟練を要し、分析時間が長いなど欠点がある。しかも、濃縮係数は、せいぜい 2 から 3 であり、感度の良い方法とは言いがたい。クロロホルムは環境や分析者に悪影響を与えることが懸念される。そこで、本研究はクロロホルム抽出を行わずに、陰イオン界面活性剤を定量する新しい分析方法を提案し、公定法と比較した。この方法が河水や水道水にも適用できることを明らかにした。この新しい分析方法は、陰イオン界面活性剤をメチレンブルーとのイオン対として、ガラス製分液漏斗の表面に捕集するもので、クロロホルムのような有害な溶媒を用いることなく、数 10ppb レベルの陰イオン界面活性剤を定量することができる。

## 参考文献

- 1) S. H. Yalkowsky and S. Banerjee, "Aqueous Solubility, Methods of Estimation for Organic Compounds", Macel Dekker, New York, 1992.
- 2) A. Opperhuizen, P. Serne and J. M. D. Van der Steen, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 286(1988)
- 3) M. M. Miller, S. P. Wasik, G.-L. Huang, W.-Y. Shiu and D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 522(1985).
- 4) Y. B. Tewari, M. M. Miller, S. P. Wasik, and D. Martire, *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 451(1982).
- 5) B. McDuffie, *Chemosphere*, **10**, 73(1981).
- 6) R. A. Menges, G. L. Bertrand, and D. W. Armstrong, *J. Liq. Chromatogr.*, **13**, 3061 (1990).
- 7) J. D. Bruijn, F. Busser, W. Seinen, and J. Hermens, *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 499(1989).
- 8) 實政 勲、梶原 拓夫、出口 俊雄、*分析化学*, **39**, 239(1990).
- 9) M. M. Miller, S. P. Wasik, G.-L. Huang, W.-Y. Shiu, and D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 552(1985), C. T. chou, D. W. Schmedding, and M. Manes, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 4(1982).
- 10) F. Gago, J. Alvarez-Builla, J. Elguero, and J. C. Diez-Masa, *Anal. Chem.*, **59**, 921(1987).
- 11) W. J. Doucette and A. W. Andren, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 821(1987), P. Camiller, S. A. Watts, and J. Boraston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1988, 1699.
- 12) D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, and E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 353 (1949).
- 13) A. O. Pully and D. French, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **5**, 11(1961).
- 14) F. Cramer, *Angew. Chem.*, **68**, 115(1956).
- 15) F. Cramer, *Revs. Pure appl. Chem.*, **5**, 143(1955).
- 16) A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, and F. M. Henglein, *Ann. Chem.*, **613**, 185(1958).

- 17) J. F. Wojcik and R. P. Rohrbach, *J. Chem.*, **79**, 2251(1975).
- 18) F. Cramer and F. M. Henglein, *Angew. Chem.*, **68**, 649(1956).
- 19) B. Siegel and R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6869(1975).
- 20) F. Cramer and F. M. Henglein, *Chem. Ber.*, **90**, 2561(1957).
- 21) I. Sanemasa, Y. Wu, Y. Koide, M. Shigenaga, K. Ishibashi, and T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1426(1993).
- 22) I. Sanemasa, Y. Wu, Y. Koide, T. Fujii, H. Takahashik, and T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2744(1994).
- 23) 上釜兼人、化学と薬学の教室、**60**, 73(1978), *薬学雑誌*, **101**, 857(1981).
- 24) M. L. Bender, M. Komiyama 著：平井英史、小宮山真訳、“シクロデキストリンの化学”、学会出版センター、東京(1979)、小宮山真、平井英史、*化学の領域*, **35**, 29(1981).
- 25) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 334(1980).
- 26) D. Shohat and E. Grushka, *Anal. Chem.*, **66**, 747(1994).
- 27) M. Nishida, D. Ishii, I. Yoshida, and S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2131 (1997).
- 28) J. H. Park, Y. K. Lee, N. Y. Cheng, and M. D. Jang, *Chromatographia*, **37**, 221(1993).
- 29) Y. K. Lee, Y. K. Ryu, J. W. Ryu, B. E. Kim, and J. H. Park, *Chromatographia*, **46**, 507(1997).
- 30) Y. Matsui and K. Mochiuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2808(1979).
- 31) JIS K-0101 (1998) “*Testing Methods for Industrial Water*”, 1998, Japanese Industrial Standards Committee, Tokyo.

論文発表状況：

第2章

Association of Alcohol-Cyclodextrin in Aqueous Medium Determined by Headspace Gas Chromatography

[ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる水溶液中でのアルコールとシクロデキストリンとの会合]

Anal. Sci., Vol. 15, pp. 701-703(1999)

平成11年7月号掲載

Ji-Shi Wu, Jin-Zi Zheng, Kei Toda, Isao Sanemasa

第3章

Association of n-Alcohol with p-Sulfonato Calixarenes in an Aqueous Medium Determined by Headspace Gas Chromatography

[ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる水溶液中での直鎖アルコールとp-スルホン酸カリックスアレーンとの会合]

Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 74, pp. 505-506(2001)

平成13年3月号掲載

Jin-Zi Zheng, Ji-Shi Wu, Kei Toda and Isao Sanemasa

第4章

水溶液中におけるイオン交換樹脂の有機非電解質捕捉能

日本分析化学会第50年会講演要旨集、373頁

平成13年11月

實政 勲、鄭 今子

第5章

液-液分配クロマトグラフィー用逆相型充填剤の保持機構

日本分析化学会第50年会講演要旨集、373頁

平成13年11月

實政 勲、鄭 今子

第6章

Concentration on Glass Separatory Funnel Wall of Anionic Surfactants by Ion Association with Methylene Blue

[メチレンブルーとのイオン対としての陰イオン界面活性剤のガラス製分液漏斗表面への濃縮]

Anal. Sci., Vol. 18, (2002)

平成14年2月号掲載決定

Isao Sanemasa, Etsuko Oota, Koki Aoi, Jin-Zi Zheng

## 第2章 水溶液中でのシクロデキストリンとアルコールとの会合定数

### 2. 1 緒論

シクロデキストリン(CyD と略記)は、 $\alpha$ -D-グルコピラノースを構成単位とする環状のオリゴ糖であり、底の抜けたバケツ状構造をしている (Fig.1-1)。その構成単位 6、7、8 個のものを、それぞれ、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CyD と呼ぶ。空洞の小さい方に一級炭素について水酸基、大きい方に二級炭素について水酸基があり、分子の外側及び入口付近は親水性である。一方、CH 結合とエーテル結合で囲まれた空洞内部は疎水的環境にあるが、CyD それ自体は比較的水に溶解しやすい。ちなみに、25℃での飽和水溶液の濃度は、それぞれ、 $0.149 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\alpha$ )、 $0.0163 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\beta$ )、 $0.179 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $\gamma$ ) である。空洞の内径と内容積は、文献によって若干異なるが、平均すると次のようになる。空洞の内径は、 $0.57\text{nm}$ ( $\alpha$ )、 $0.78\text{nm}$ ( $\beta$ )、 $0.95\text{nm}$ ( $\gamma$ )で、内容積は、 $0.150\text{nm}^3$ ( $\alpha$ )、 $0.270\text{nm}^3$ ( $\beta$ )、 $0.400\text{nm}^3$ ( $\gamma$ )である。また、空洞の深さはいずれも  $0.7\text{nm}$  である。

CyD は、水溶液中で種々の溶質をゲストとして取り込み、包接体を形成する。CyD の空洞にその大きさが適合する溶質ほど安定な包接体を形成する。包接体形成の目安となる会合定数は様々な方法で測定されている。その方法として、NMR<sup>1)</sup>、熱量測定法<sup>2-7)</sup>、吸光光度法<sup>7-9)</sup>、超音波緩和法<sup>10)</sup>などがある。アルコールをゲスト物質とする会合定数は、従来、吸光光度法で測定されていた。“inhibitor”と呼ばれる溶質(通常、ある種のアゾ色素)を用い、アルコール共存下で inhibitor が CyD と会合する程度が、アルコールが存在しないときに比べて低下する現象から、間接的に CyD とアルコールとの会合を評価する方法である。現在までに、この方法によって種々のアルコールと CyD との会合定数が測定されている。その代表的なものが、Matsui 等による論文である<sup>8)</sup>。しかしながら、われわれが知る限りでは、アルコールと  $\alpha$ -及び  $\beta$ -CyD との会合は報告されているが、 $\gamma$ -CyD との会合は全く報告されていない。ゲストであるアルコール分子の大きさに比べて、 $\gamma$ -CyD の空洞が大きすぎるため、会合定数が極めて小さくなり、inhibitor 法による間接法では測定誤差が大きくなるためであろう。

水溶液中でのアルコールのような揮発性溶質の関与する会合系を評価する方法として Tucker と Christian によって開発された蒸気圧測定法がある<sup>11)</sup>。彼らは、水溶液中に存在するゲスト物質の蒸気圧が CyD の存在で低下することに着目して、ベンゼンを始め様々なゲストと CyD との会合を評価した。この方法は、アルコールのような紫外・可視領域に吸光度を有しないゲストに対して特に有効であるように思われるが、蒸気圧測定に特別の装置を必要とし、ゲスト物質の純度も問題となる。

そこで、蒸気圧を測定する代わりに、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いることができれば、ゲスト物質の純度や装置の問題は解消し、この方法が、簡便で汎用性のある測定法になるのではないかと考え、本研究に着手した。ヘッドスペースガスクロマトグラフィーは、溶質の気相-液相間での分配平衡を基づいた測定技術であり、技術的に二つに分類できる。一つは、溶質蒸気をガスクロマトグラフのカラムに直接注入する“静的ヘッドスペース法 (static headspace)”であり、他方は、溶質蒸気をカラムに注入する前に、適当な吸着剤に捕集する“濃縮型ヘッドスペース法 (enriched headspace)”である。目的物質の含有量が少ないときや、その蒸気圧が低いときは後者が用いられている。本研究では、静的ヘッドスペース法を適用して、水溶液中でのアルコールと CyD との会合定数を簡単に測定することを目的とし、その際の必要条件を明らかにする。

最近 (本研究に着手した後)、CyD とアルコールの会合を評価する新しい方法として“超音波緩和法”が Nishikawa によって発表された<sup>10)</sup>。この方法は従来のものとは全く原理が異なり、吸光度や蛍光を示さないゲスト物質にも適用できるという特徴を有しているが、 $\gamma$ -CyD とアルコールの系には適用していない。

本研究によって、初めてアルコールと  $\gamma$ -CyD との会合定数が測定された。もし、本法の有用性が証明されれば、他の揮発性ゲストとの会合系にもヘッドスペースガスクロマトグラフィーを適用することができるであろう。

## 2. 2 実験

### 2. 2. 1 試薬と装置



1-ブタノール：関東化学株式会社、鹿特級（99.0%）

1-ペンタノール：関東化学株式会社、鹿特級（98.5%）

2-ペンタノール：関東化学株式会社、鹿特級（98.5%）

1-ヘキサノール：和光純薬工業株式会社、特級（98.0%）

1-ヘプタノール：和光純薬工業株式会社、特級（98.0%）

1-オクタノール：和光純薬工業株式会社、特級（98.0%）

1-ノナノール：東京化成工業株式会社、特級（97.0%）

$\alpha$ -CyD：ナカライテスク試薬特級

$\beta$ -CyD：ナカライテスク試薬特級

$\gamma$ -CyD：ナカライテスク試薬特級

（ $\alpha$ -、 $\beta$ -及び $\gamma$ -CyD は保証付試薬で、五酸化リンの存在下、デジケーター中で減圧乾燥したものをそのまま使った。）

水：イオン交換蒸留水

本研究で使われた試薬並びに溶媒は、全て分析試薬特級で、市販品をそのまま使用した。

GC-14A Gas Chromatograph (FID Detector)：島津製作所

C-R4A Chromatopac：島津製作所

HSS-2Bheadspace Sampler：島津製作所

Column：3.2 mm×2.1 m SE-30 (60~80 mesh)

操作温度：120~160℃

## 2. 2. 2 実験操作

$\alpha$ -CyD として 0.0100~0.0400mol·dm<sup>-3</sup>、 $\beta$ -CyD として 0.0100mol·dm<sup>-3</sup>、 $\gamma$ -CyD として 0.0500~0.1000mol·dm<sup>-3</sup>の水溶液を調製した。

1-ブタノール、1-ペンタノール及び 2-ペンタノールは 0.1000mol·dm<sup>-3</sup>の水溶液、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール及び 1-ノナノールは 25℃で飽和水溶液を調製した。

調製した CyD 水溶液とアルコール水溶液の各一定量をヘッドスペースガスクロマトグラフ用バイアル瓶(容量 20ml)に採り、水で 20ml に希釈して、試料とした。

1-ブタノール、1-ペンタノール及び2-ペンタノールでは  $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の水溶液  $1.0\text{ml}$  (1-ブタノールと  $\alpha$ -CyD の会合定数を測定するときは  $2.0\text{ml}$ )、1-ヘキサノールの飽和水溶液は  $2\text{ml}$ 、1-ヘプタノールの飽和水溶液は  $5\text{ml}$ 、1-オクタノールの飽和水溶液は  $10\text{ml}$ 、1-ノナノールの飽和水溶液は  $15\text{ml}$  をバイアル瓶に入れた。

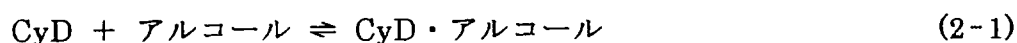
試料を入れたバイアル瓶の口は、アルミコラムキャップで密閉し、 $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温水槽に浸し、CyD とアルコールの会合平衡を達成させる。水中での CyD とアルコールの会合平衡は瞬時に達成されるが、水相と気相（ヘッドスペース）との間のアルコールの分配平衡には時間がかかる。約 5~12 時間後、バイアル瓶の中から一定量の気相（蒸気）を gas-tight syringe（容量  $200\mu\text{l}$ ）で採り、ガスクロマトグラフのカラムに直接注入した。ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で気相中のアルコールの分析を行ない、水溶液中のフリーのアルコール濃度を求め、その結果に基づいて、水溶液中のフリーの CyD の濃度を算出して、会合平衡定数を評価した。

### 2. 3 結果と考察

本研究では、アルコールと CyD との会合定数の決定を次のような原理に基づいて行った。まず、バイアル瓶に、アルコールで飽和した水溶液のある一定量を採り、純水で  $20\text{ml}$  に希釈し、アルミコラムキャップで密閉した後、バイアル瓶を  $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温水槽に浸し、アルコールの気-液平衡が達成された後、ヘッドスペースガスクロマトグラフで、気相中のアルコールのガスクロマトグラムピークの面積 ( $A_0$ ) を測る。ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で、このアルコールピーク面積 ( $A_0$ ) により、平衡に達したときの、水溶液中のアルコール濃度を算出する。アルコールピークの面積を ( $A_0$ ) とし、純水中のアルコールの濃度を  $\Phi$  とする。次に、濃度が異なる CyD 水溶液 (例えば、 $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ ) に、純水のとおり同じ量のアルコール飽和水溶液を入れ  $20\text{ml}$  まで希釈し、同様に密栓し、 $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$  恒温水槽に浸し、CyD とアルコールの会合が平衡に達した後、ヘッドスペースガスクロマトグラフで気相中のアルコールのガスクロマトグラムピーク面積 ( $A_i$ ) を測り、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法でアルコールピークの面積 ( $A_i$ ) に相当する水溶液中のアルコールの濃度を算出する。その

ときの、アルコールピークの面積を  $A_i$  とし、水溶液中のアルコールの濃度を  $\Phi_i$  とする。

水溶液中で、CyD とアルコールが 1 : 1 で会合する場合、その会合定数  $K$  は次のように表すことができる。



$$K = [\text{CyD} \cdot \text{アルコール}] / [\text{CyD}] [\text{アルコール}] \quad (2-2)$$

CyD の初濃度を  $C_0$  とすると、

$$[\text{CyD} \cdot \text{アルコール}] = C_0 - C_i = \Phi_0 - \Phi_i \quad (2-3)$$

(2-3)式を(2-2)式に代入すると

$$K = (\Phi_0 - \Phi_i) / C_i \Phi_i \quad (2-4)$$

$$K C_i = (\Phi_0 - \Phi_i) / \Phi_i = \Phi_0 / (\Phi_i - 1) \quad (2-5)$$

従って、

$$\Phi_0 / \Phi_i = K C_i + 1$$

また、ガスクロマトグラフィーでは、分析条件が同一であれば、同じ溶質について、以下のような関係が成立する：

$$\Phi_0 / \Phi_i = A_0 / A_i \quad (2-6)$$

従って、

$$A_0 / A_i = K C_i + 1 \quad (2-7)$$

$A_0 / A_i$  を縦軸に、 $C_i$  を横軸にとってプロットすると、直線が得られ、この直線の傾きより会合定数  $K$  を求めることができる。

このようにヘッドスペースガスクロマトグラフィーを使えば、標準検量線法で気相中のアルコールの量を測り、それに基づいて、水溶液中のフリーのアルコールの濃度を知ることができ、従って、水溶液中のフリーの CyD の濃度、 $C_i = (C_0 - \Phi_0) + \Phi_i$  を算出することができる。最小自乗法を適用して、水溶液中の CyD とアルコールの会合定数  $K$  を決定する。純水中のアルコールの初濃度 ( $\Phi_0$ )、CyD の初濃度 ( $C_0$ )、CyD が存在するときの水溶液中のフリーのアルコールの濃度 ( $\Phi_i$ )、純水中のアルコールのクロマトグラムピーク面積 ( $A_0$ )、CyD が存在するときのアルコールのクロマトグラムピークの面積 ( $A_i$ ) の比 ( $A_0 / A_i$ ) の値を Table2-1~Table2-7 に示す。これらの Table には以上のデータに基づいて計算したフリーの CyD 濃度 ( $C_i$ ) も示してある。

Table2-1. Association of 1-butanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	9.96					
	$C_o / 10^{-2} \text{ M}$	0.60	1.20	1.80	2.40	3.00	3.60
	$A_o / A_i$	1.3160	1.6604	2.1018	2.5317	2.9738	3.3379
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	7.57	6.00	4.74	3.94	3.35	2.99
	$C_i / 10^{-3} \text{ M}$	3.61	8.04	12.78	17.98	23.39	29.03
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	4.99					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	1.50	3.50	5.50	7.50	9.50	
	$A_o / A_i$	1.0100	1.0264	1.0502	1.0760	1.1209	
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	4.94	4.87	4.75	4.64	4.50	
	$C_i / 10^{-3} \text{ M}$	1.45	3.38	5.26	7.15	9.01	
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	5.07					
	$C_o / 10^{-2} \text{ M}$	2.00	3.50	5.00	6.50	8.00	9.50
	$A_o / A_i$	1.0421	1.0633	1.0796	1.1057	1.1444	1.1928
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	4.86	4.77	4.70	4.59	4.43	4.25
	$C_i / 10^{-2} \text{ M}$	1.98	3.47	4.96	6.45	7.94	9.42

Table2-2. Association of 1-pentanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	5.03					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	2.00	5.00	9.00	13.00	17.00	
	$A_o / A_i$	1.2460	1.7437	2.6236	3.7085	4.7103	
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	4.04	2.90	1.94	1.38	1.09	
	$C_i / 10^{-3} \text{ M}$	1.01	2.87	5.91	9.35	13.06	
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	5.01					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	1.00	2.50	4.50	6.50	8.50	9.50
	$A_o / A_i$	1.0360	1.0802	1.1849	1.2936	1.4087	1.4523
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	4.83	4.64	4.23	3.87	3.55	3.45
	$C_i / 10^{-3} \text{ M}$	0.82	2.13	3.72	5.36	7.04	7.94
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} \text{ M}$	5.08					
	$C_o / 10^{-2} \text{ M}$	0.90	1.80	3.60	4.50	5.40	
	$A_o / A_i$	1.0383	1.1175	1.1457	1.1762	1.2003	
	$\Phi_i / 10^{-3} \text{ M}$	4.90	4.55	4.44	4.33	4.31	
	$C_i / 10^{-2} \text{ M}$	0.88	1.75	3.54	4.43	5.32	

Table2-3. Association of 2-pentanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	4.96					
	$C_o / 10^{-3} M$	2.00	6.00	10.00	14.00	17.00	18.00
	$A_o / A_i$	1.1729	1.5086	1.8831	2.2980	2.6031	2.7510
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	4.24	3.29	2.64	2.17	1.91	1.81
	$C_i / 10^{-3} M$	1.28	4.33	7.68	11.21	13.95	14.85
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	4.97					
	$C_o / 10^{-3} M$	1.50	3.50	5.50	7.50	9.50	
	$A_o / A_i$	1.0316	1.0965	1.1284	1.1719	1.2192	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	4.81	4.53	4.40	4.24	4.07	
	$C_i / 10^{-3} M$	1.34	3.06	4.93	6.77	8.60	
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	4.95					
	$C_o / 10^{-2} M$	1.50	3.50	5.50	7.50	9.50	
	$A_o / A_i$	1.0377	1.1072	1.1571	1.2272	1.2865	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	4.77	4.47	4.28	4.04	3.85	
	$C_i / 10^{-2} M$	1.48	3.45	5.43	7.41	9.39	

Table2-4. Association of 1-hexanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	5.92					
	$C_o / 10^{-3} M$	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
	$A_o / A_i$	1.3807	1.6559	1.9603	2.4009	2.8636	3.500
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	4.30	3.59	3.04	2.49	2.09	1.72
	$C_i / 10^{-3} M$	0.38	0.67	1.12	1.57	2.17	2.80
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	5.80					
	$C_o / 10^{-3} M$	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
	$A_o / A_i$	1.2105	1.3763	1.5044	1.6237	1.8070	2.0580
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	4.80	4.23	3.88	3.59	3.23	2.85
	$C_i / 10^{-3} M$	1.0	1.43	2.08	2.78	3.47	4.05
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	5.93					
	$C_o / 10^{-3} M$	8.00	16.00	24.00	32.00		
	$A_o / A_i$	1.1152	1.1495	1.2935	1.3939		
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	5.33	5.17	4.60	4.28		
	$C_i / 10^{-3} M$	7.40	15.24	22.67	30.35		

Table2-5. Association of 1-heptanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	3.54					
	$C_o / 10^{-3} M$	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	
	$A_o / A_i$	2.5746	3.7321	5.7144	7.8234	9.7457	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	1.39	0.96	0.64	0.47	0.38	
	$C_i / 10^{-3} M$	0.86	1.42	2.10	2.93	3.84	
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	4.09					
	$C_o / 10^{-3} M$	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	
	$A_o / A_i$	1.5349	1.9744	2.5225	3.1380	3.9146	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	2.67	2.08	1.63	1.31	1.06	
	$C_i / 10^{-3} M$	0.58	0.99	1.54	2.22	2.97	
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	4.22					
	$C_o / 10^{-3} M$	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	$A_o / A_i$	1.0818	1.1281	1.1703	1.2460	1.3571	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	3.89	3.74	3.60	3.39	3.11	
	$C_i / 10^{-3} M$	1.67	3.52	5.38	7.12	8.89	

Table2-6. Association of 1-octanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	1.95					
	$C_o / 10^{-3} M$	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	
	$A_o / A_i$	1.8020	2.4875	4.1051	5.6223	7.6322	
	$\Phi_i / 10^{-4} M$	10.4	7.68	4.91	3.64	2.73	
	$C_i / 10^{-4} M$	0.90	3.18	5.41	9.14	13.23	
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	1.71					
	$C_o / 10^{-3} M$	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	
	$A_o / A_i$	1.5769	1.9433	3.6199	3.3584	4.0301	
	$\Phi_i / 10^{-4} M$	10.80	8.73	6.45	5.01	4.19	
	$C_i / 10^{-4} M$	3.70	6.63	9.35	12.91	17.09	
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-3} M$	2.04					
	$C_o / 10^{-3} M$	1.25	2.50	5.00	7.50	10.00	
	$A_o / A_i$	1.0449	1.1782	1.2822	1.4008	1.6325	
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	1.95	1.73	1.59	1.46	1.25	
	$C_i / 10^{-3} M$	1.16	2.19	4.55	6.92	9.21	

Table2-7. Association of 1-nonanol-CyD systems

$\alpha$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-4} \text{ M}$	8.09					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	0.50	1.00	1.50	2.00		
	$A_o / A_i$	2.1016	5.5447	11.209	17.608		
	$\Phi_i / 10^{-4} \text{ M}$	3.82	1.41	0.67	0.41		
	$C_i / 10^{-4} \text{ M}$	0.73	3.32	7.58	12.32		
$\beta$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-4} \text{ M}$	7.59					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	0.50	1.00	1.50	2.00		
	$A_o / A_i$	1.6897	3.2540	4.9647	7.4116		
	$\Phi_i / 10^{-4} \text{ M}$	4.48	2.32	1.51	1.00		
	$C_i / 10^{-4} \text{ M}$	1.89	4.73	8.92	13.41		
$\gamma$ - CyD	$\Phi_o / 10^{-4} \text{ M}$	8.00					
	$C_o / 10^{-3} \text{ M}$	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	$A_o / A_i$	1.1813	1.4760	1.7257	1.9949	2.2719	
	$\Phi_i / 10^{-4} \text{ M}$	6.78	5.43	4.64	4.02	3.50	
	$C_i / 10^{-3} \text{ M}$	1.88	3.74	5.66	7.60	9.55	

$C_o$  : Initial (Total) concentration of CyD in aqueous solution

$C_i$  : Free concentration of CyD in aqueous solution at equilibrium

$$C_i = (C_o - \Phi_o) + \Phi_i$$

$\Phi_o$  : Initial (Total) concentration of alcohol in aqueous solution

$\Phi_i$  : Free concentration of alcohol in aqueous solution at equilibrium

$C_i$ を横軸に、 $(A_o / A_i)$ を縦軸にしてプロットしたものが Fig2-1~Fig2-21 である。本研究で使われたすべてのアルコール溶液について、 $A_o / A_i$ 比と  $C_i$ は非常に良い直線関係を示した。これは溶質の蒸気圧と水溶解度の関係がヘンリー則に従っていることを意味している<sup>12,13)</sup>。Fig2-1~Fig2-21 の直線の傾きから、水溶液中での CyD とアルコールの会合定数  $K$ を求め、その結果を Table2-8 に示す。

$\gamma$ -CyD とアルコールとの会合定数は文献に報告されていないので、本法の妥当性を検討するために、会合定数が報告されている  $\alpha$ -及び  $\beta$ -CyD についての文献値<sup>8)</sup>も提出し、本測定結果と比較した。測定値と文献値を比較すると、多少のばらつきはあるが、よく一致していることが分かる。これから、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーが水溶液中での CyD とアルコールの会合定数を測定するのに十分な信頼性を備えた方法であることが分かる。ヘッドスペースガスクロマトグラフィーは、CyD-アルコールの会合のみならず、会合定数が極めて小さい系にも適用でき、吸光光度法<sup>8,9)</sup>等に匹敵する一つの新しい方法となりうるものであることが本研究の結果、明らかになった。

測定結果に注目すると、同一のアルコールに対して  $\gamma$ -CyD との会合定数の大きさは  $\beta$ -CyD のそれよりも一桁程度低く、 $\beta$ -CyD の場合には  $\alpha$ -CyD より 2 倍から 7 倍低いことが分かる。 $n$ -アルコールと  $\alpha$ -CyD との会合は  $\beta$ -CyD より強く、 $n$ -アルコールと  $\beta$ -CyD との会合は  $\gamma$ -CyD より強いという実験事実は、Matsui と Mochida ら<sup>8)</sup>が提唱している host-guest の空間的適合性の考えと符合する。即ち、 $n$ -アルコールと CyD との会合を支配する主要因子は、CyD の空洞のサイズと  $n$ -アルコール分子のサイズの適合性で決まる。

直鎖アルコール分子の断面の直径(0.45nm)は  $\alpha$ -CyD の空洞の内径(0.50nm)に近い。そのため、アルコール分子は空洞内径が比較的小さい  $\alpha$ -CyD によくフィットする。一方、 $\beta$ -CyD と  $\gamma$ -CyD の空洞内径は、それぞれ 0.69nm、0.85nm であり、これらの空洞がアルコール分子の断面の直径より遥かに大きく、 $n$ -アルコール分子を空洞内部に安定に保持することができないものと考えられる。この考えを拡張すると、 $n$ -アルコールと  $\gamma$ -CyD との会合が  $\beta$ -CyD との会合よりも小さくなることが予想され、本実験結果はそれを裏付けている。従来、このような予想はなされていたが、実測値がなかったために、単なる推測の域にとどまっていた。



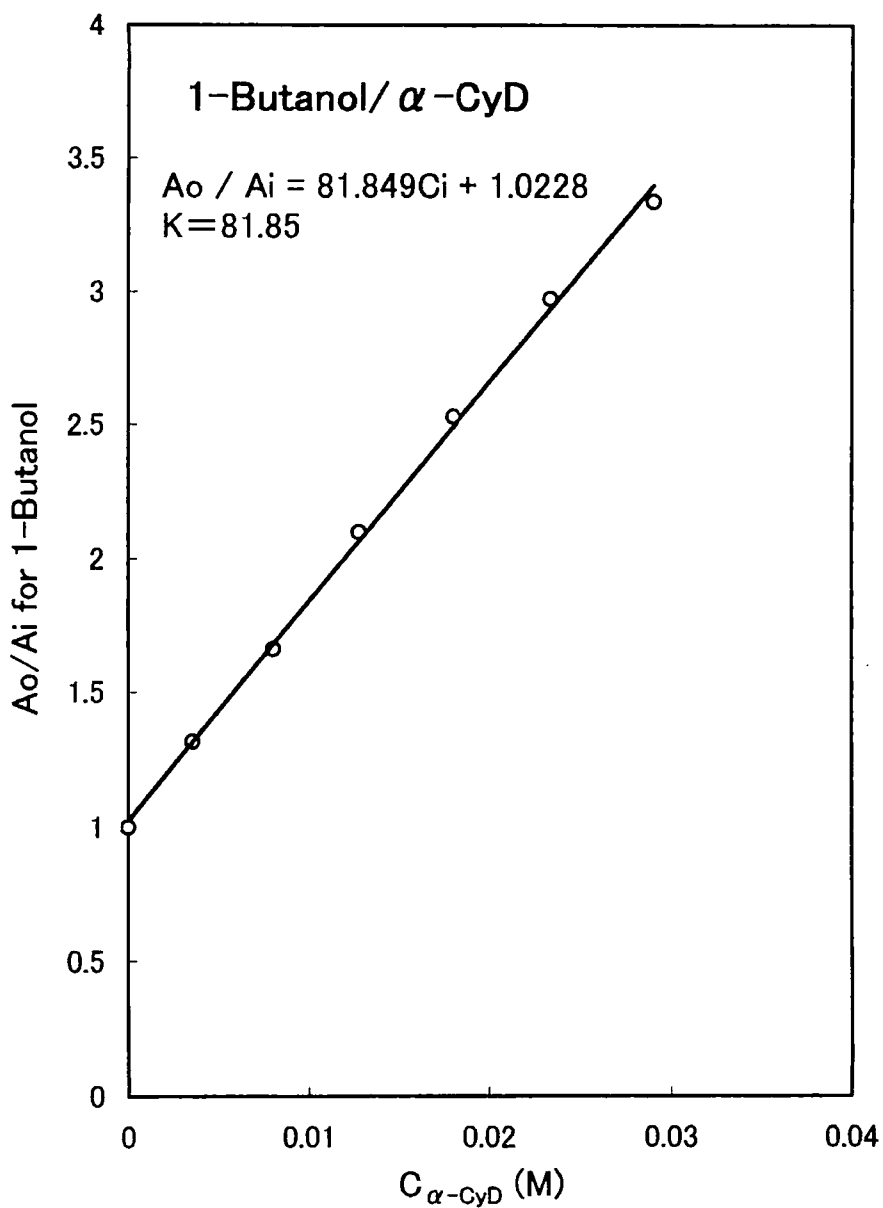


Fig.2-1  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha\text{-CyD}}$

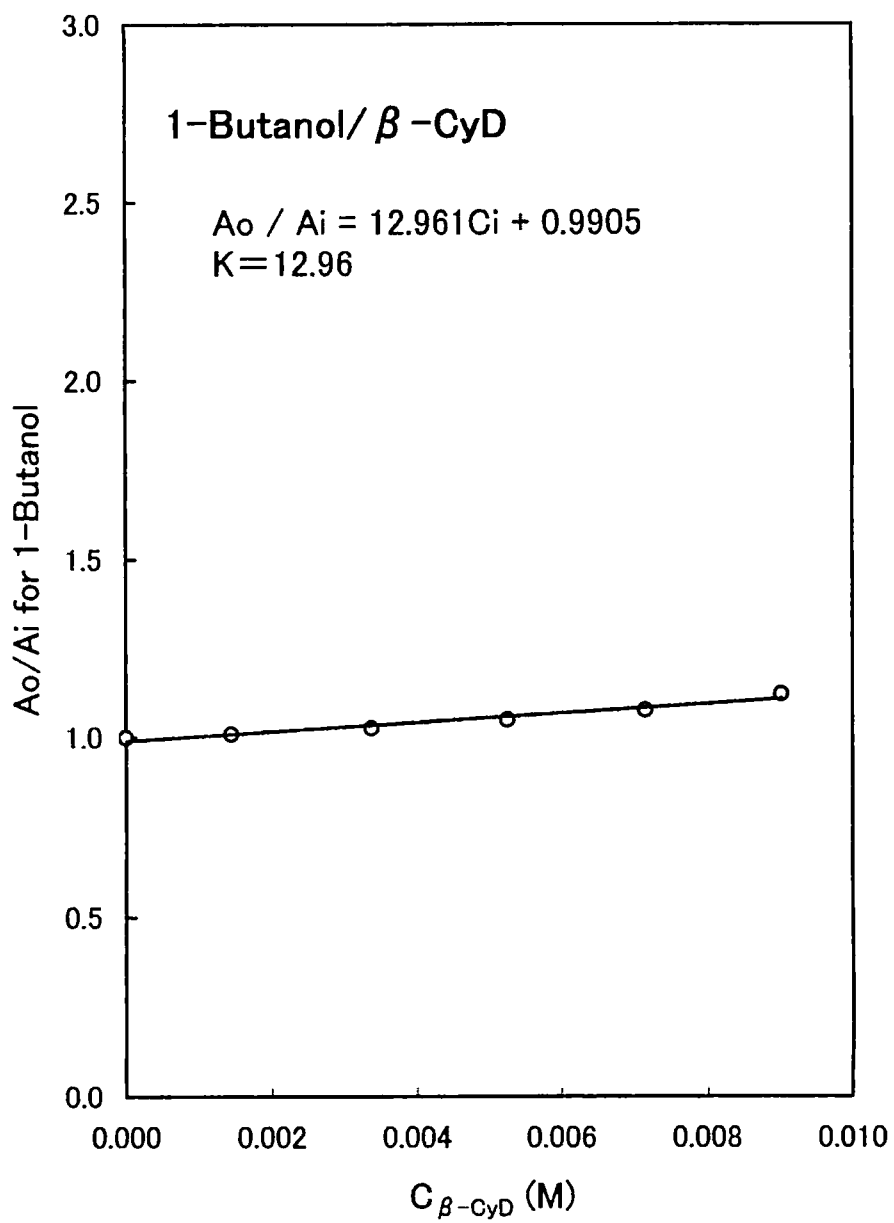


Fig.2-2  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta-CyD}$

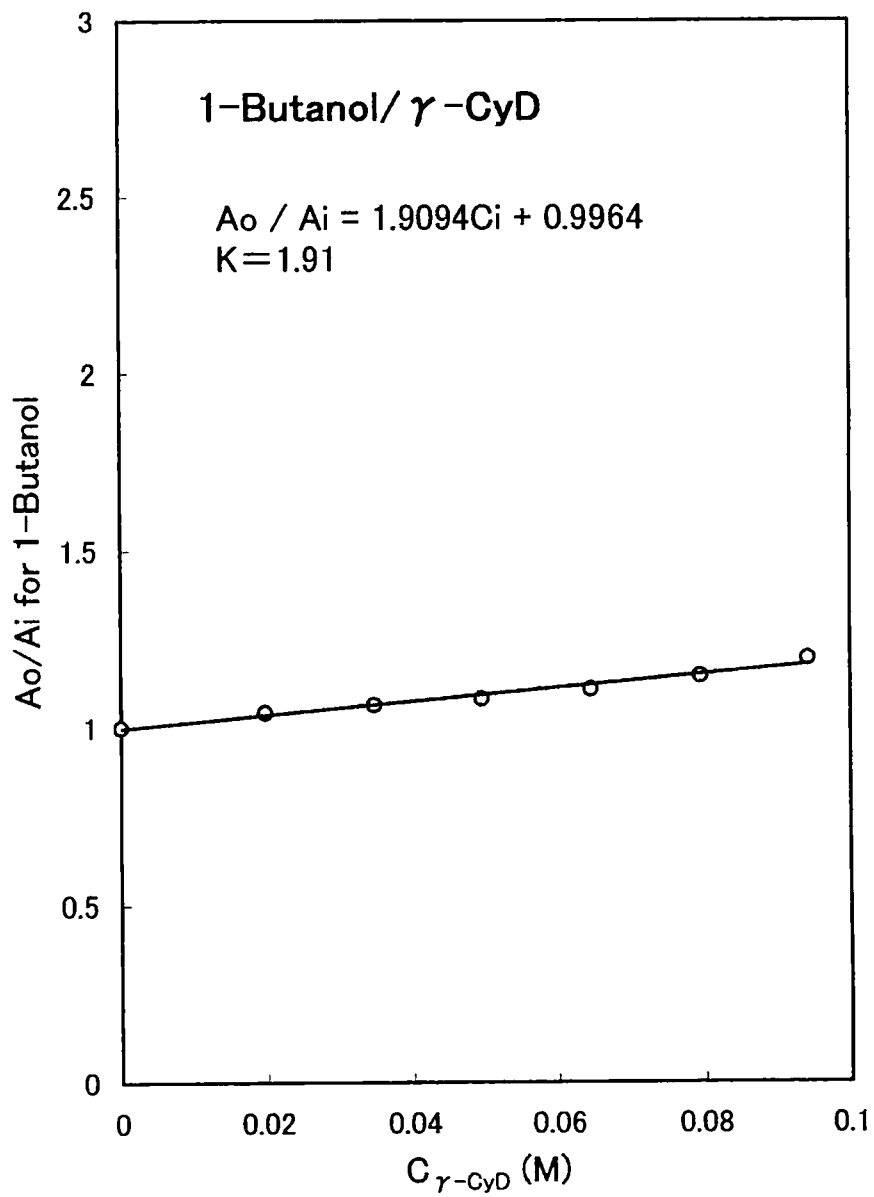


Fig.2-3  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma-CyD}$

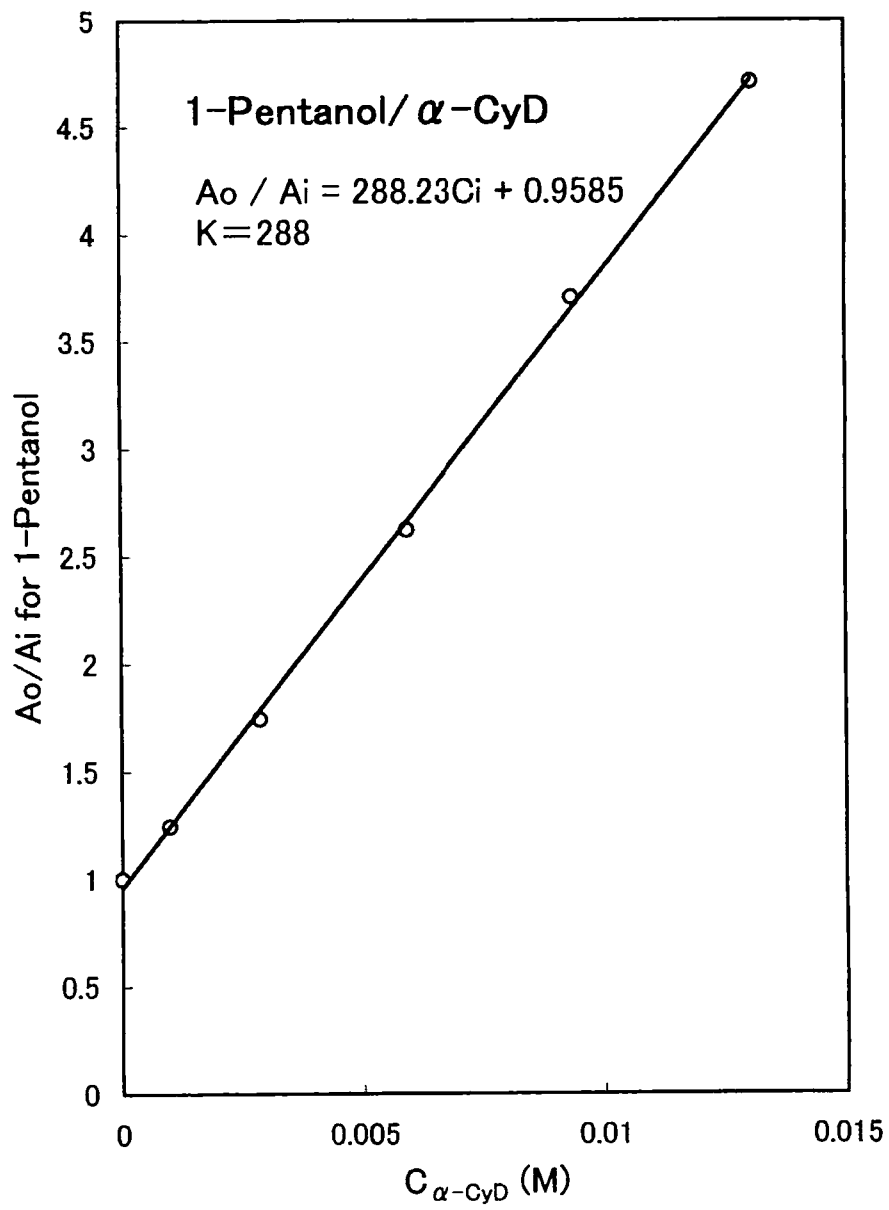


Fig.2-4  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$

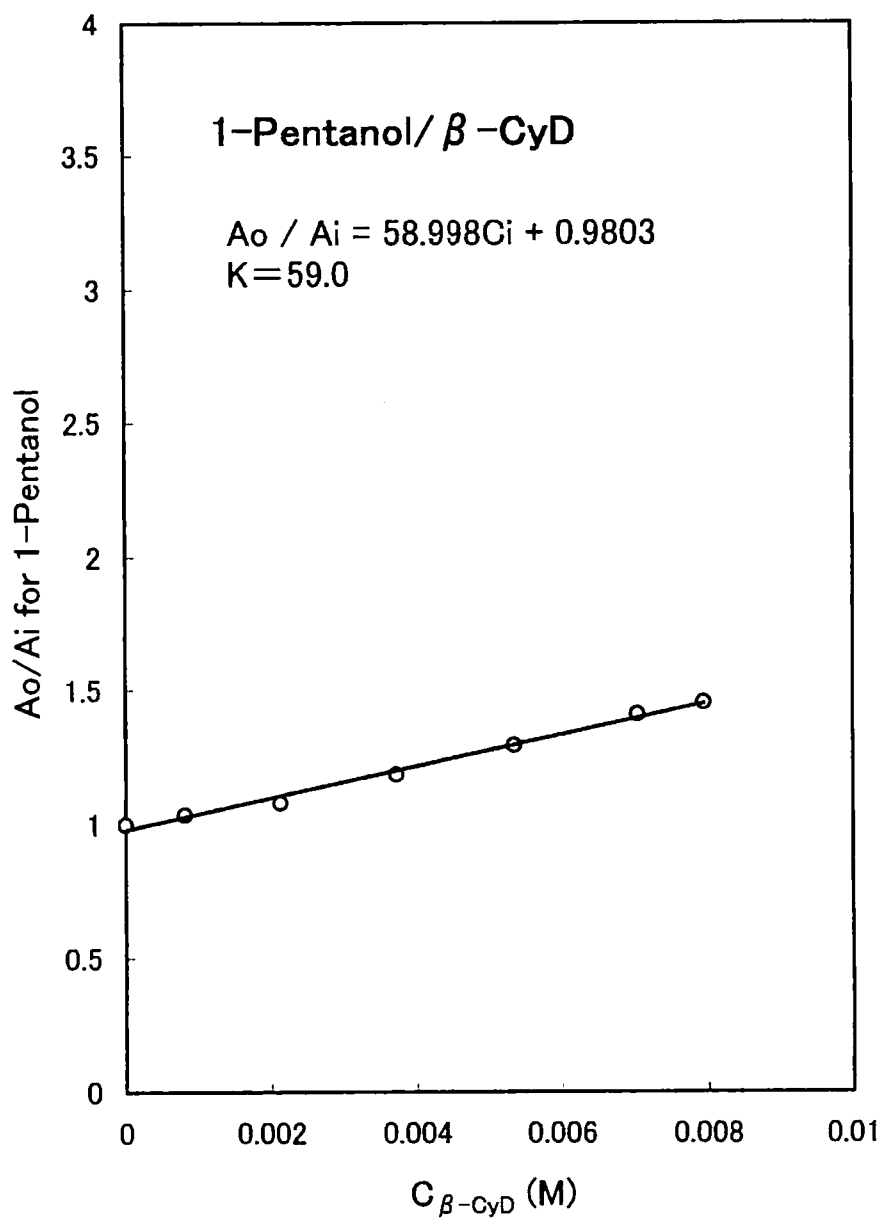


Fig.2-5  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta\text{-CyD}}$

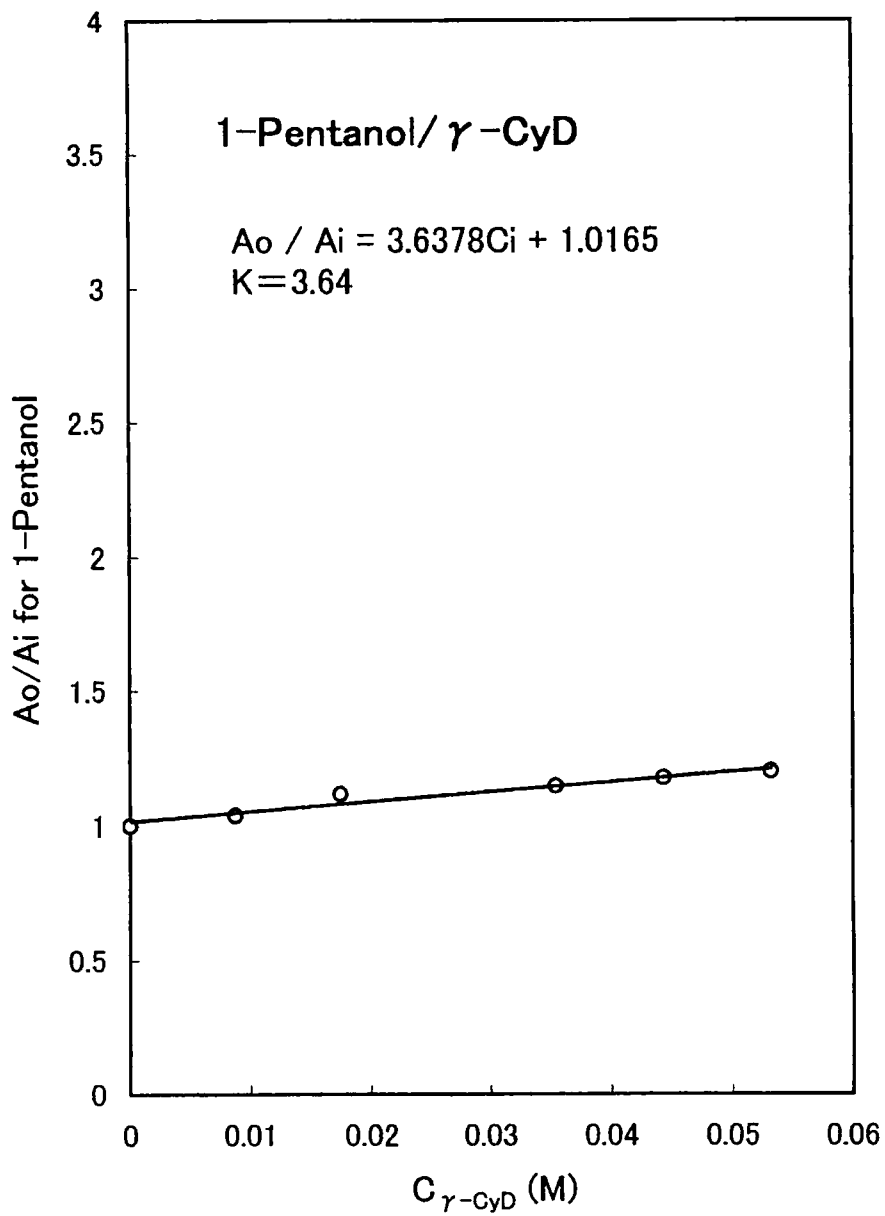


Fig.2-6  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma\text{-CyD}}$

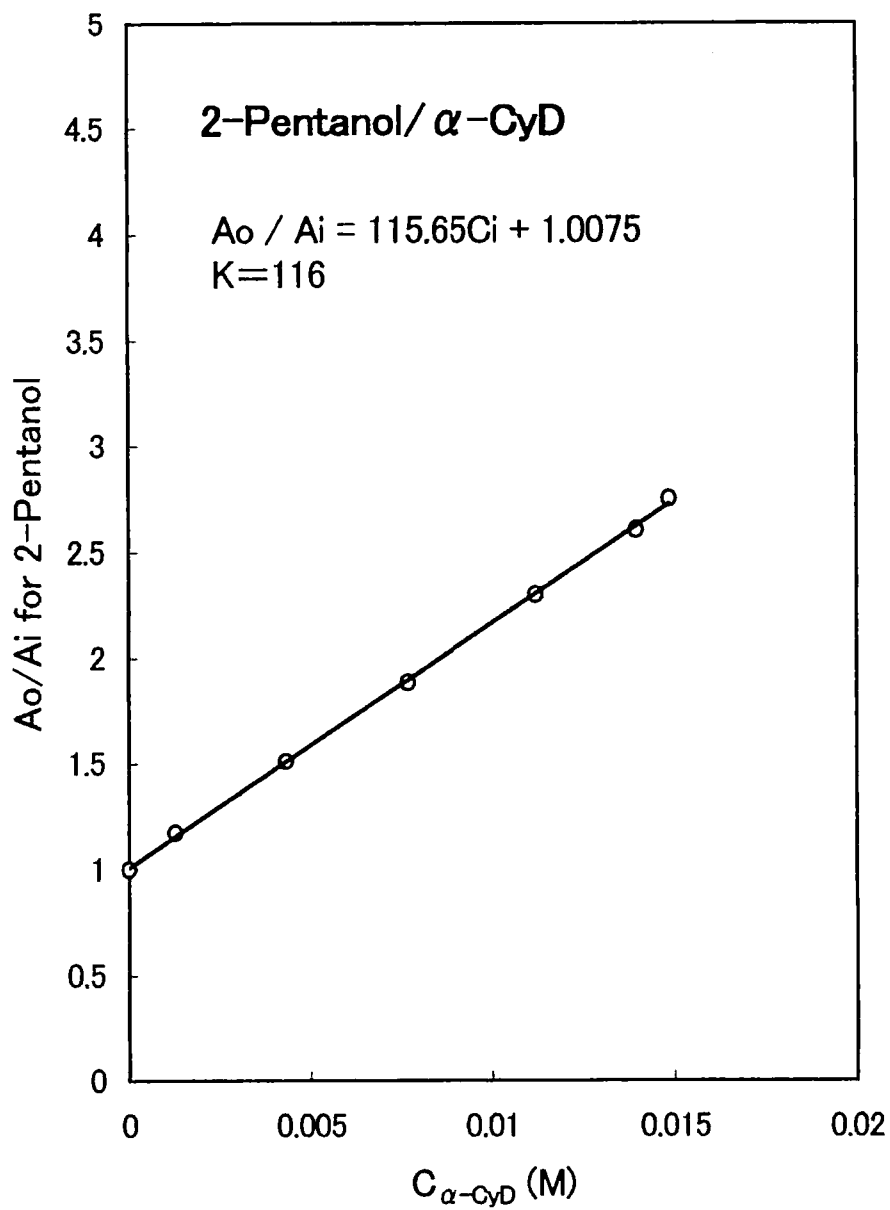


Fig.2-7  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$

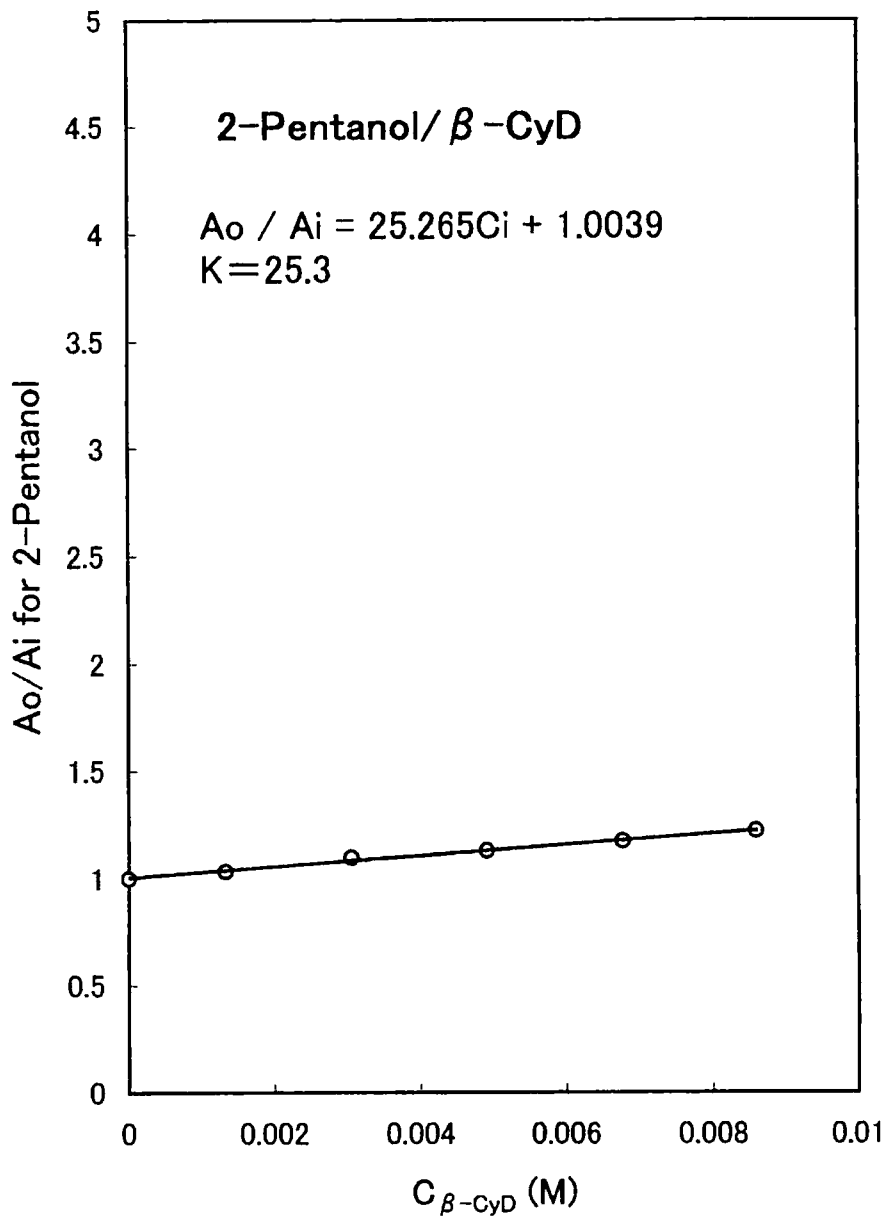


Fig.2-8  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta\text{-CyD}}$



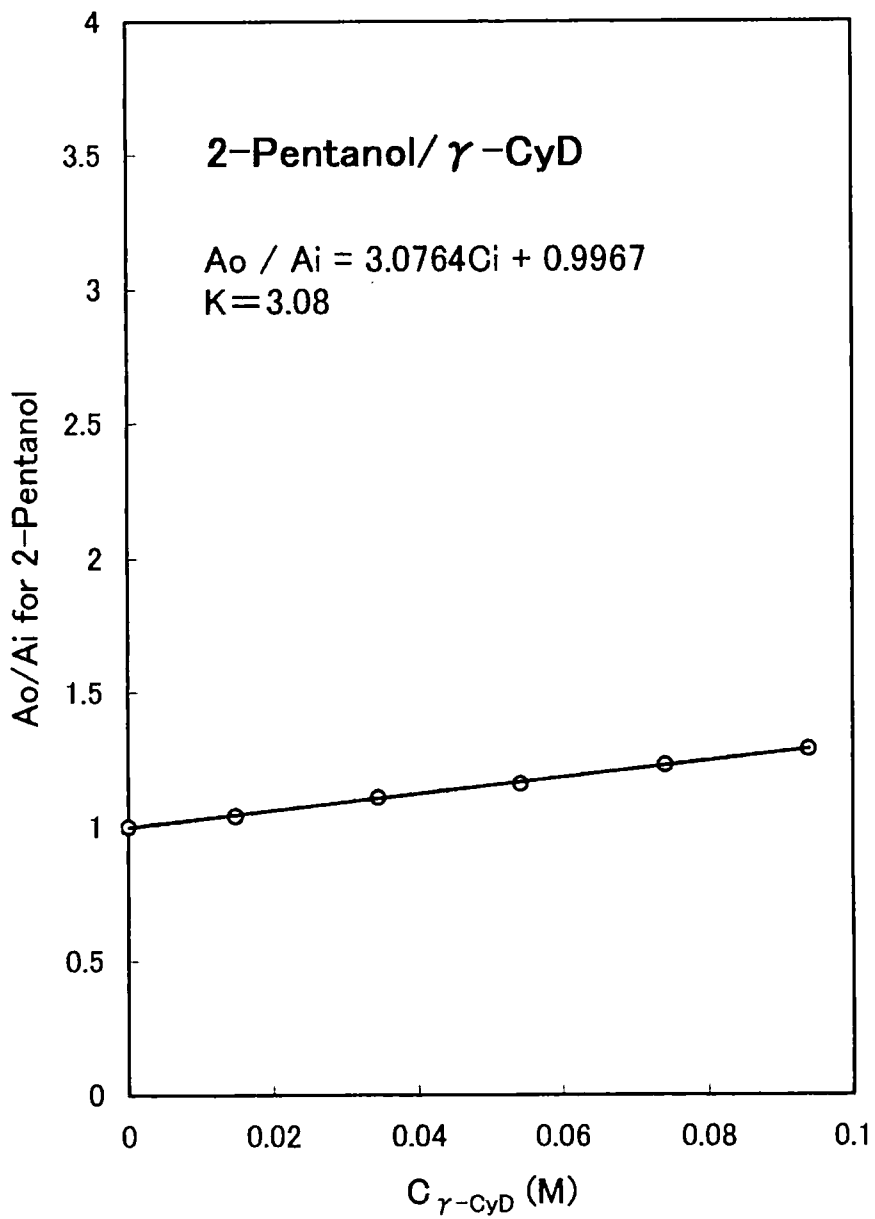


Fig.2-9  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma\text{-CyD}}$

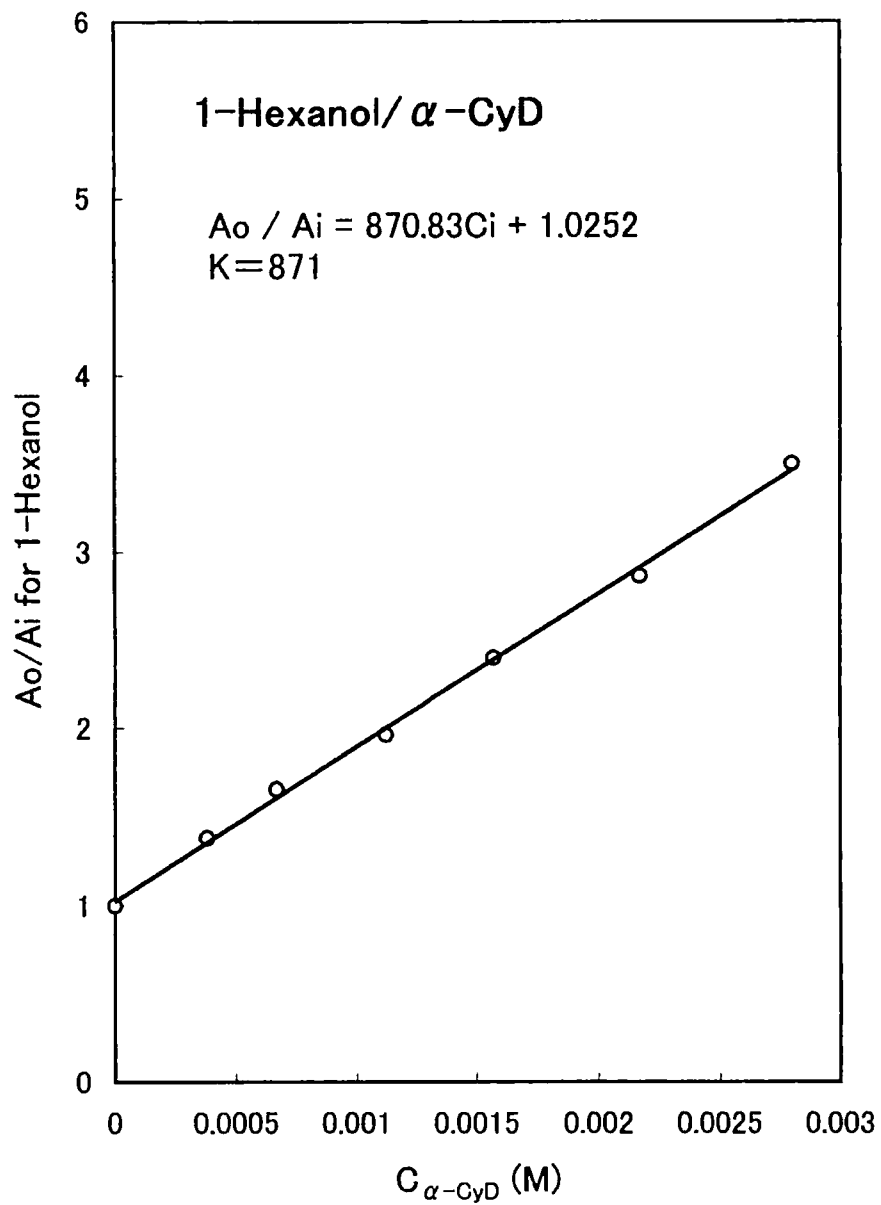


Fig.2-10  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$

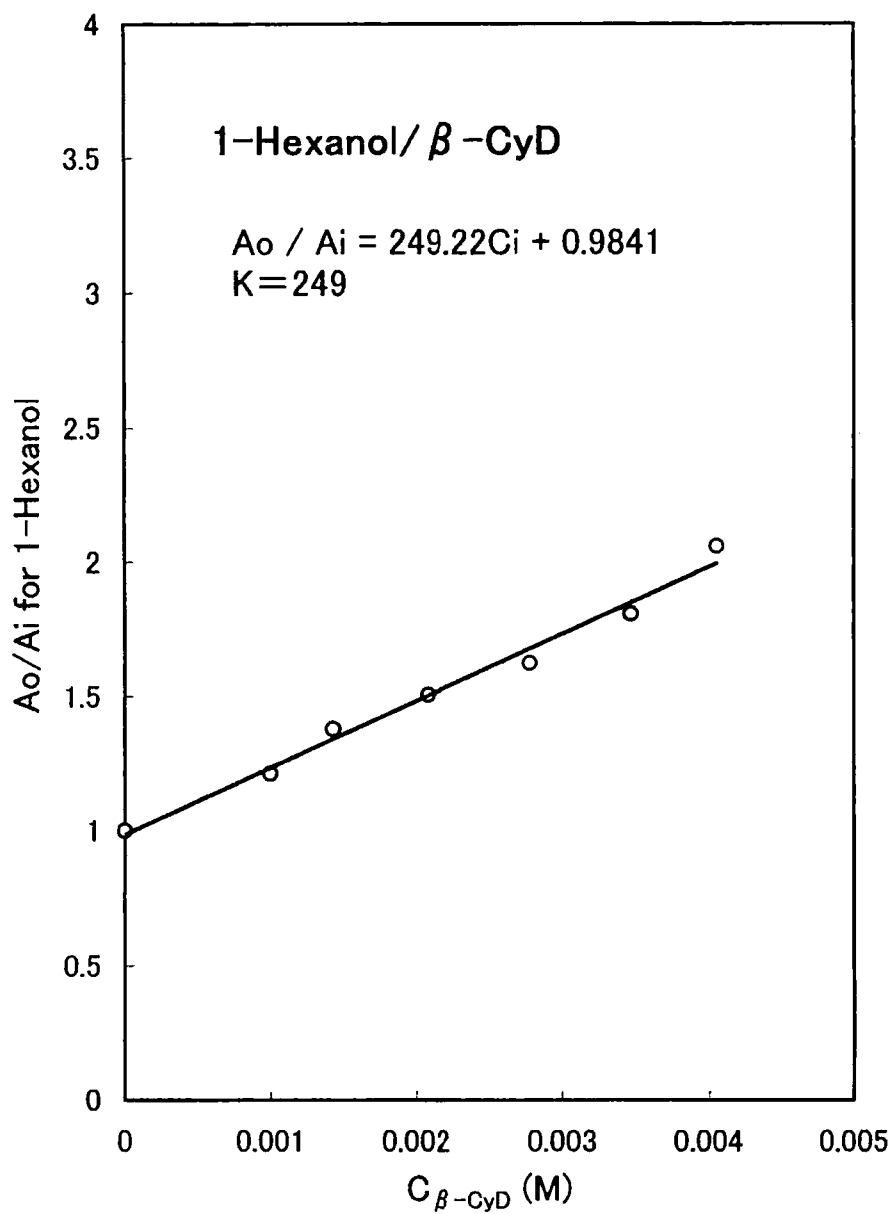


Fig.2-11  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta-CyD}$

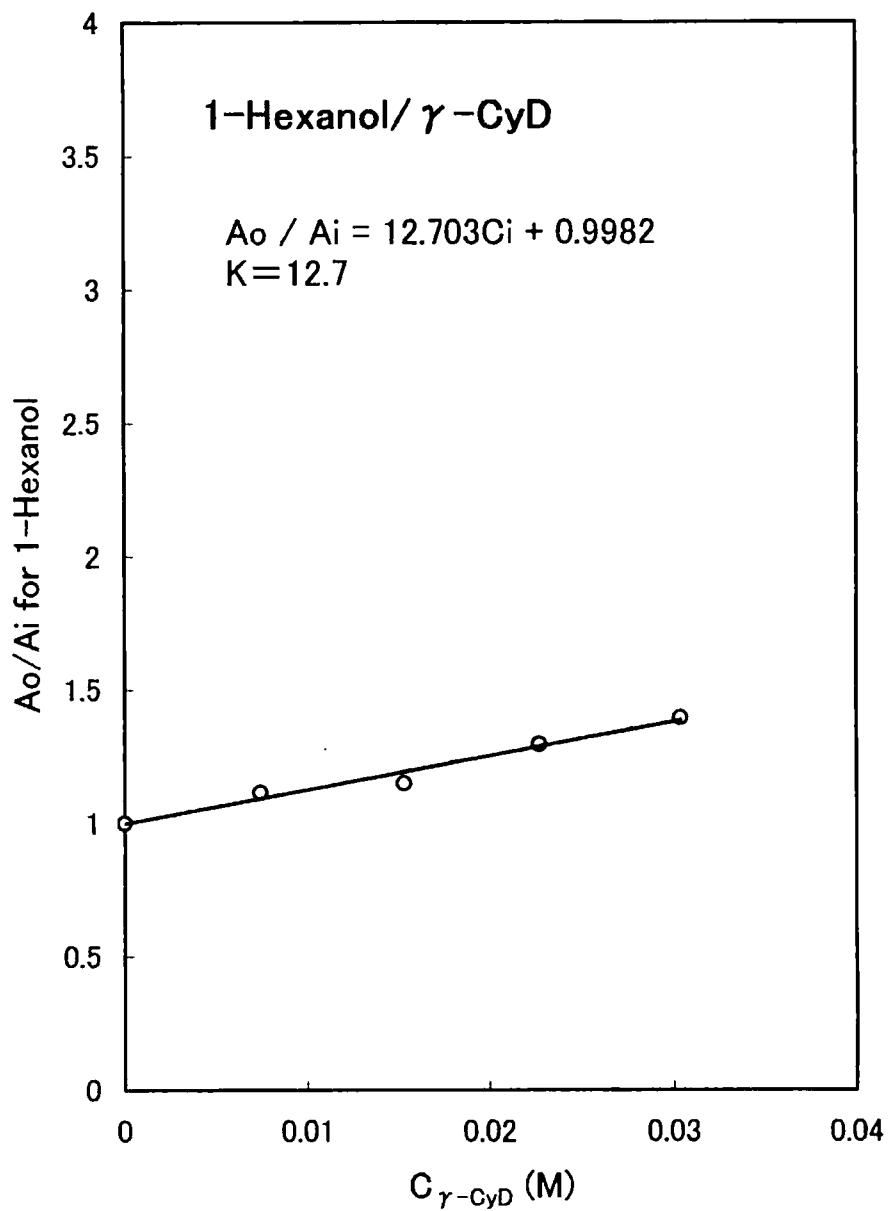


Fig.2-12  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma-CyD}$

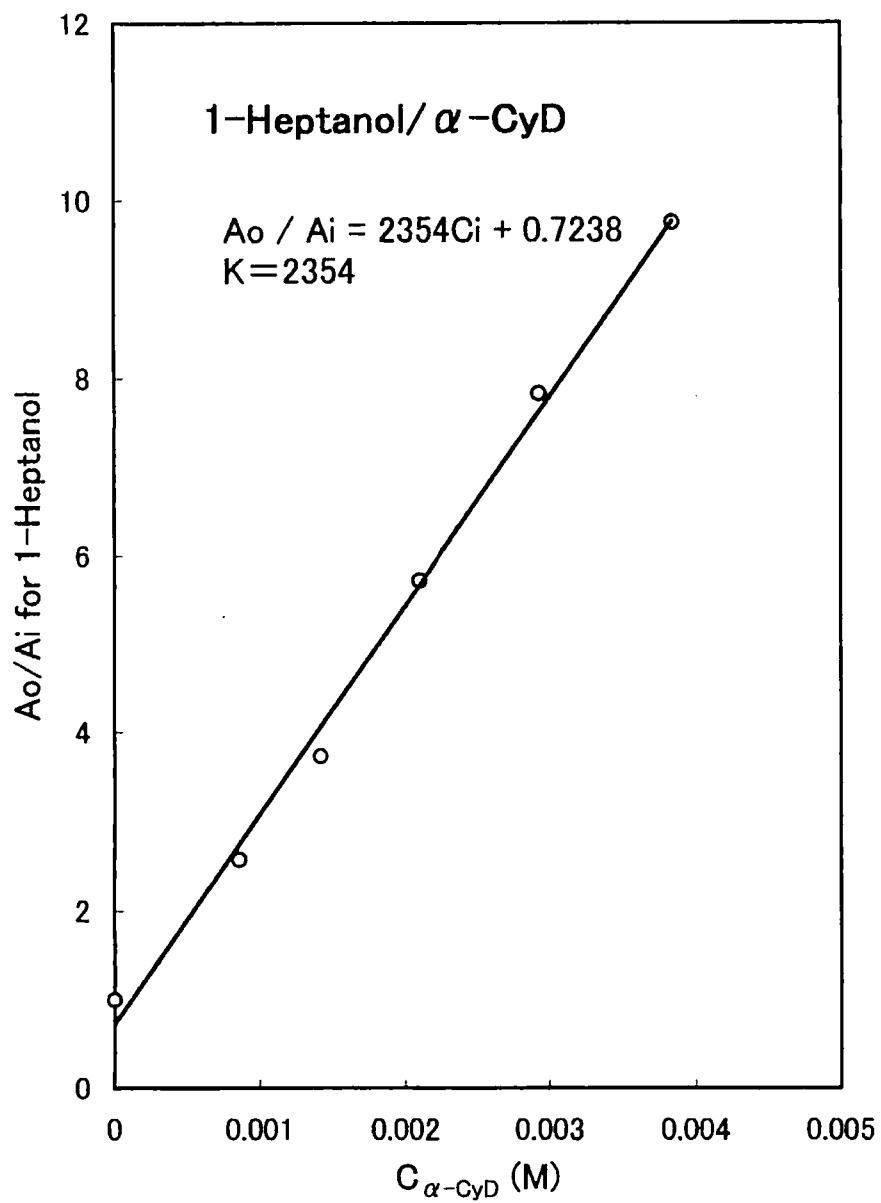


Fig.2-13  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$

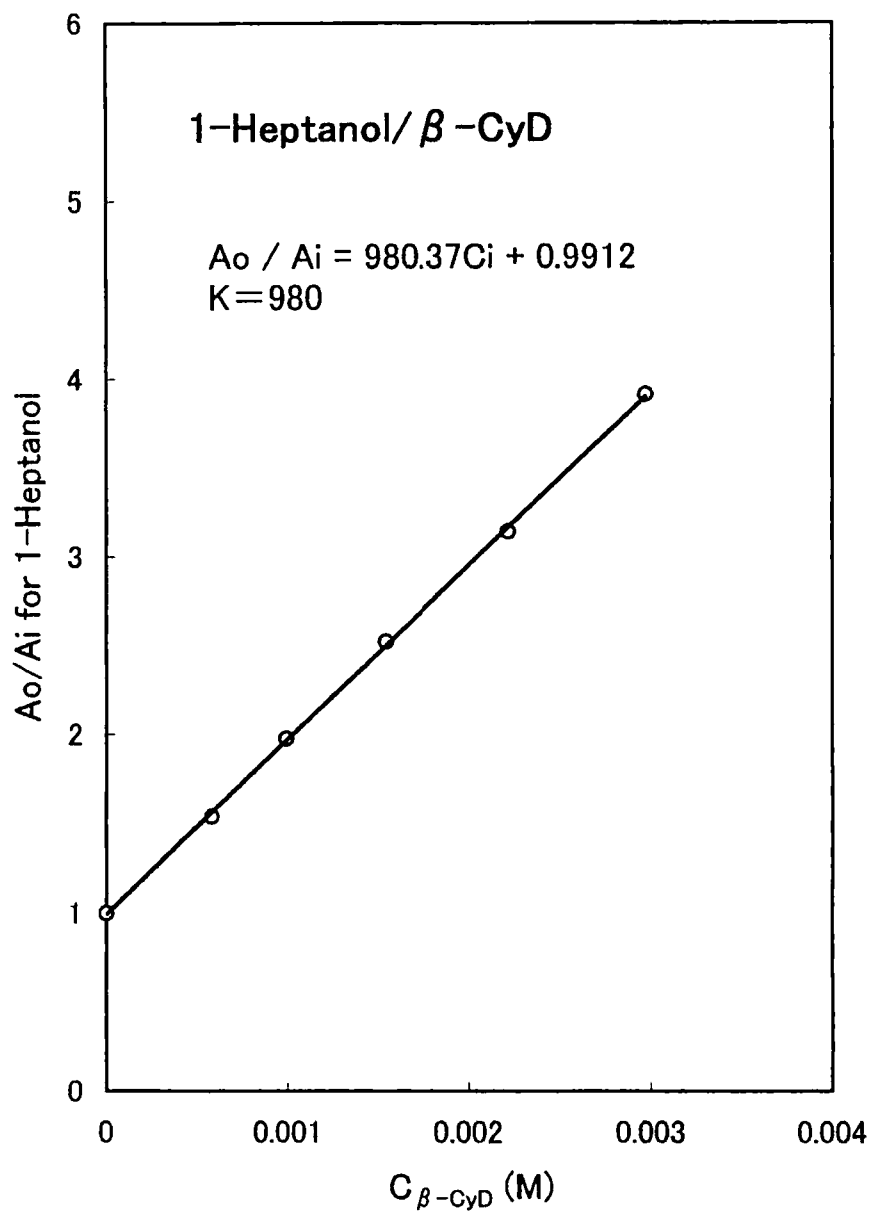


Fig.2-14  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta\text{-CyD}}$

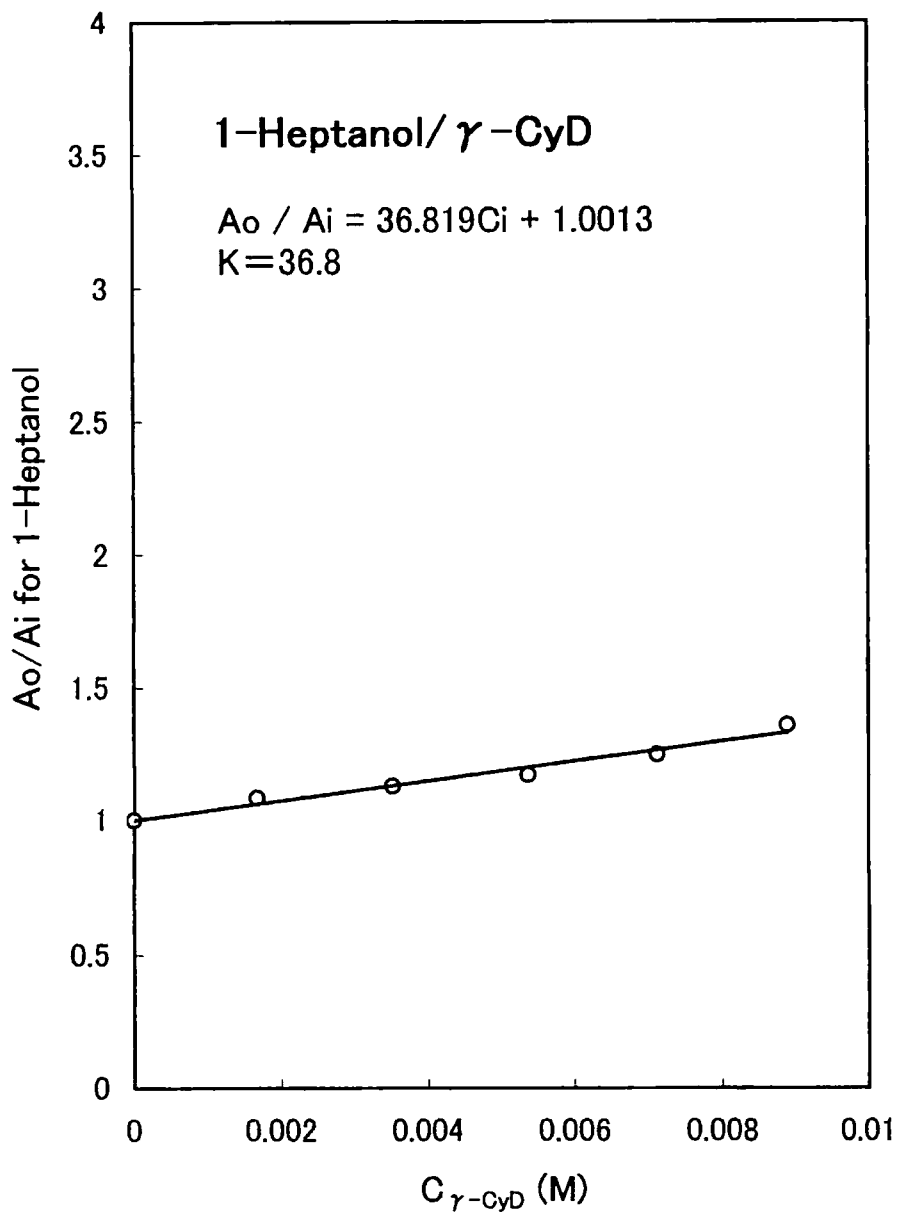


Fig.2-15  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma-CyD}$

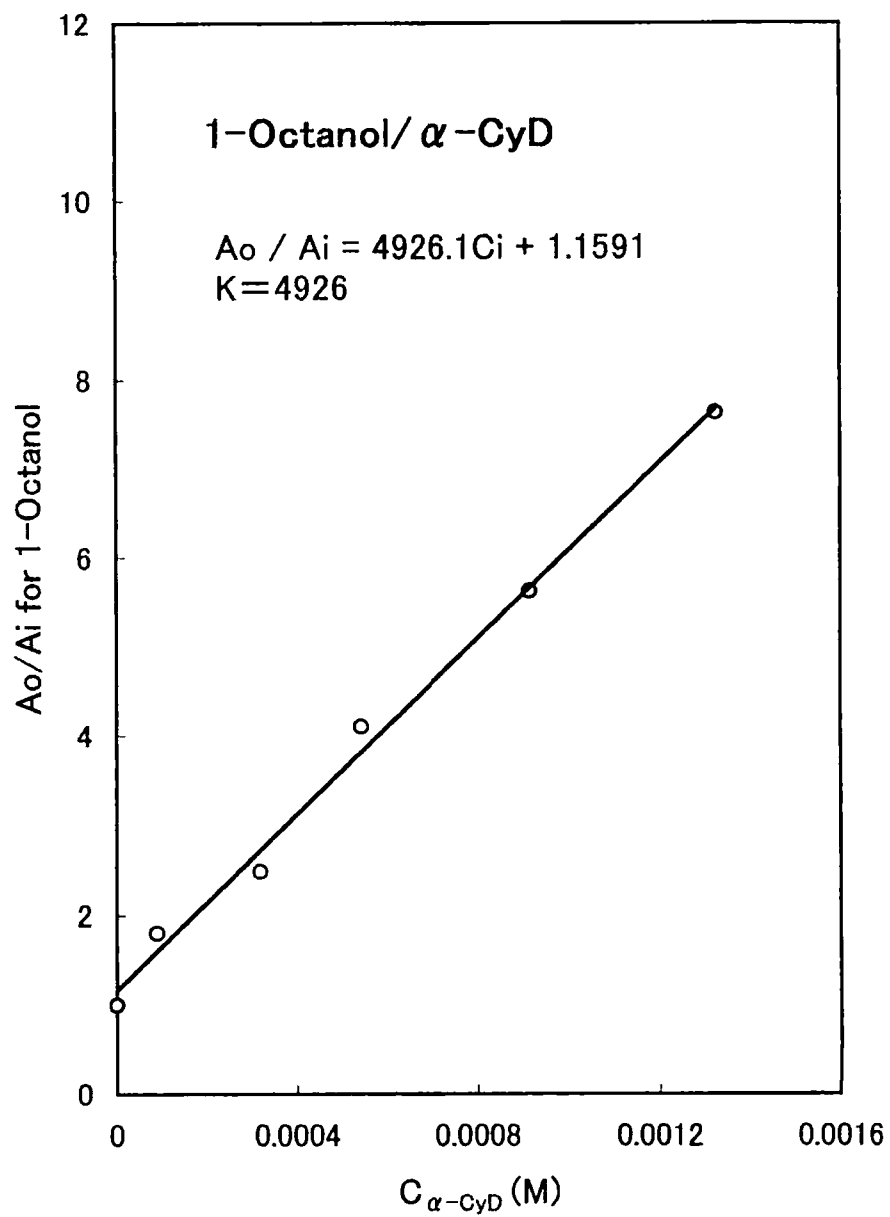


Fig.2-16  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$



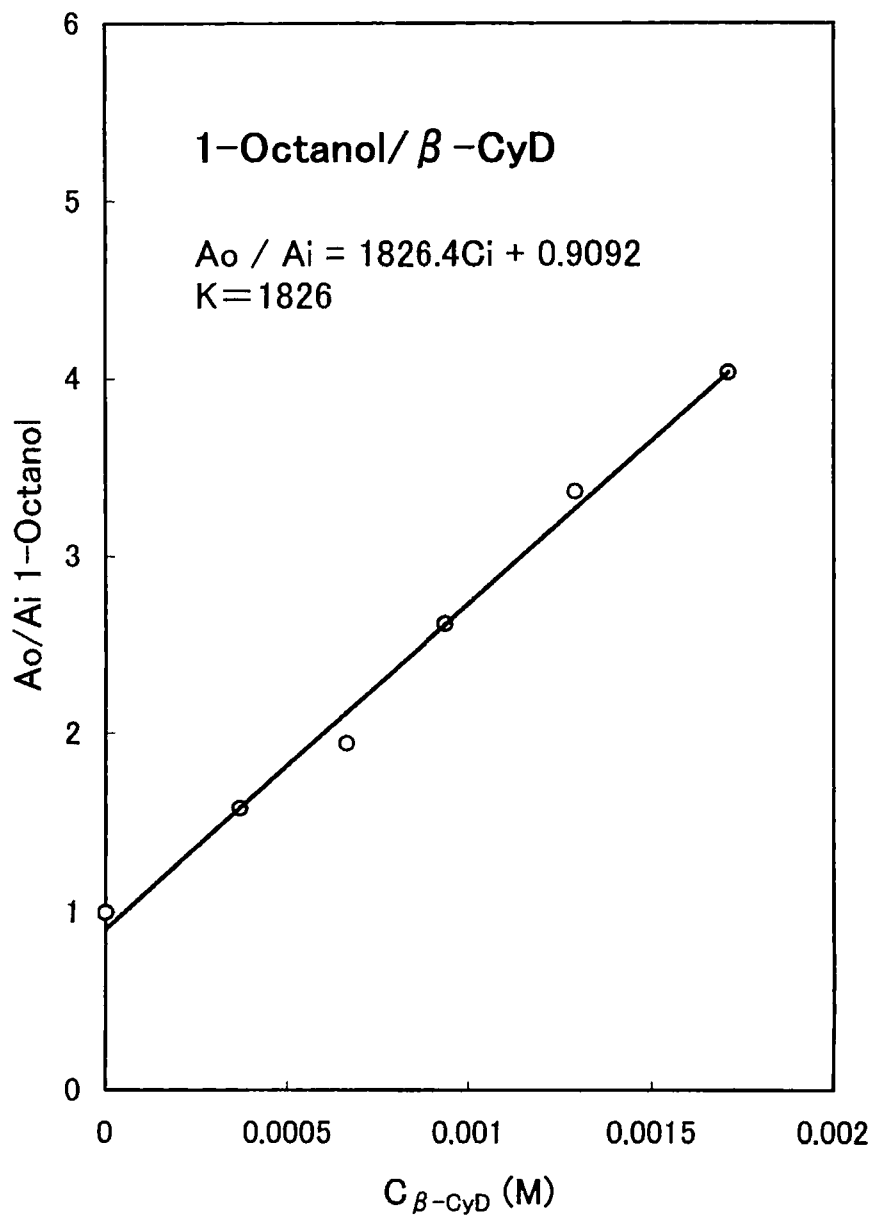


Fig.2-17  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta-CyD}$

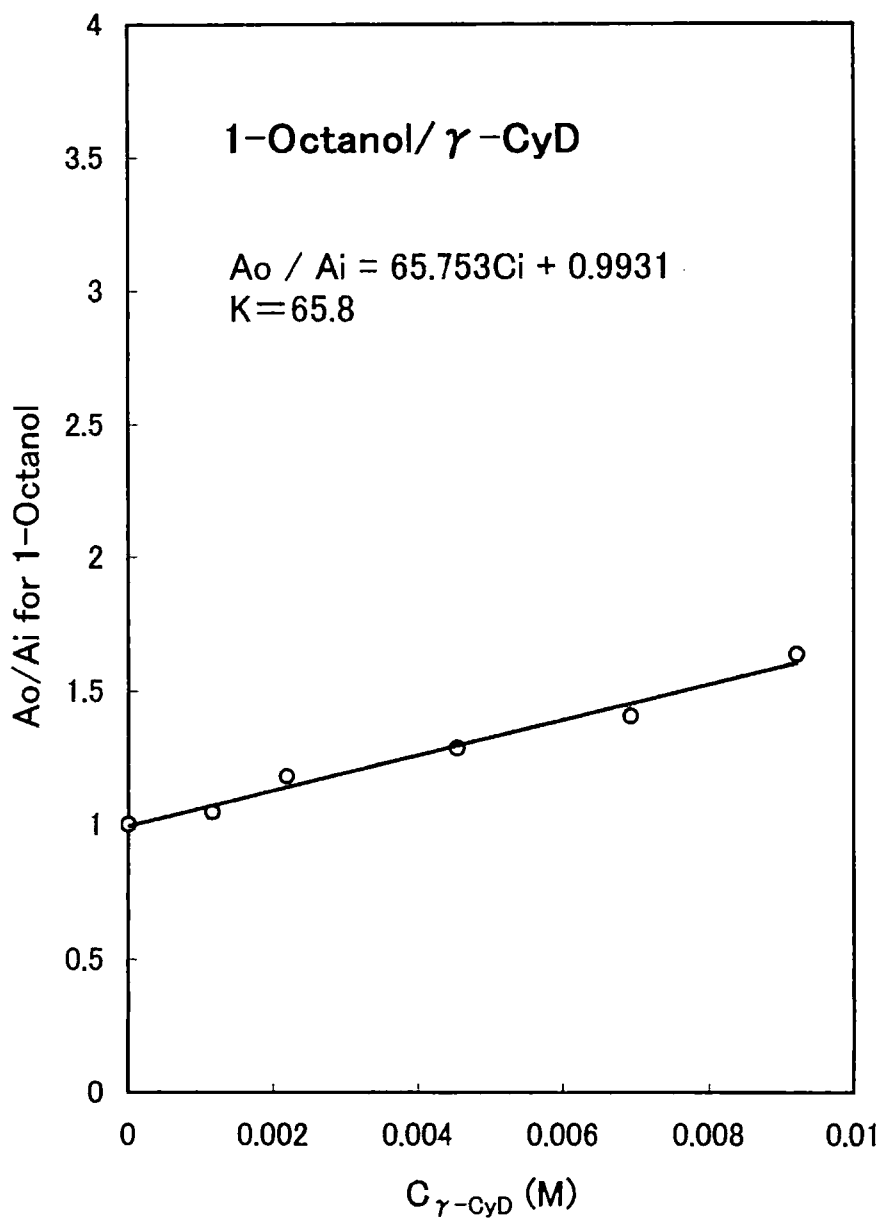


Fig.2-18  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\gamma-CyD}$

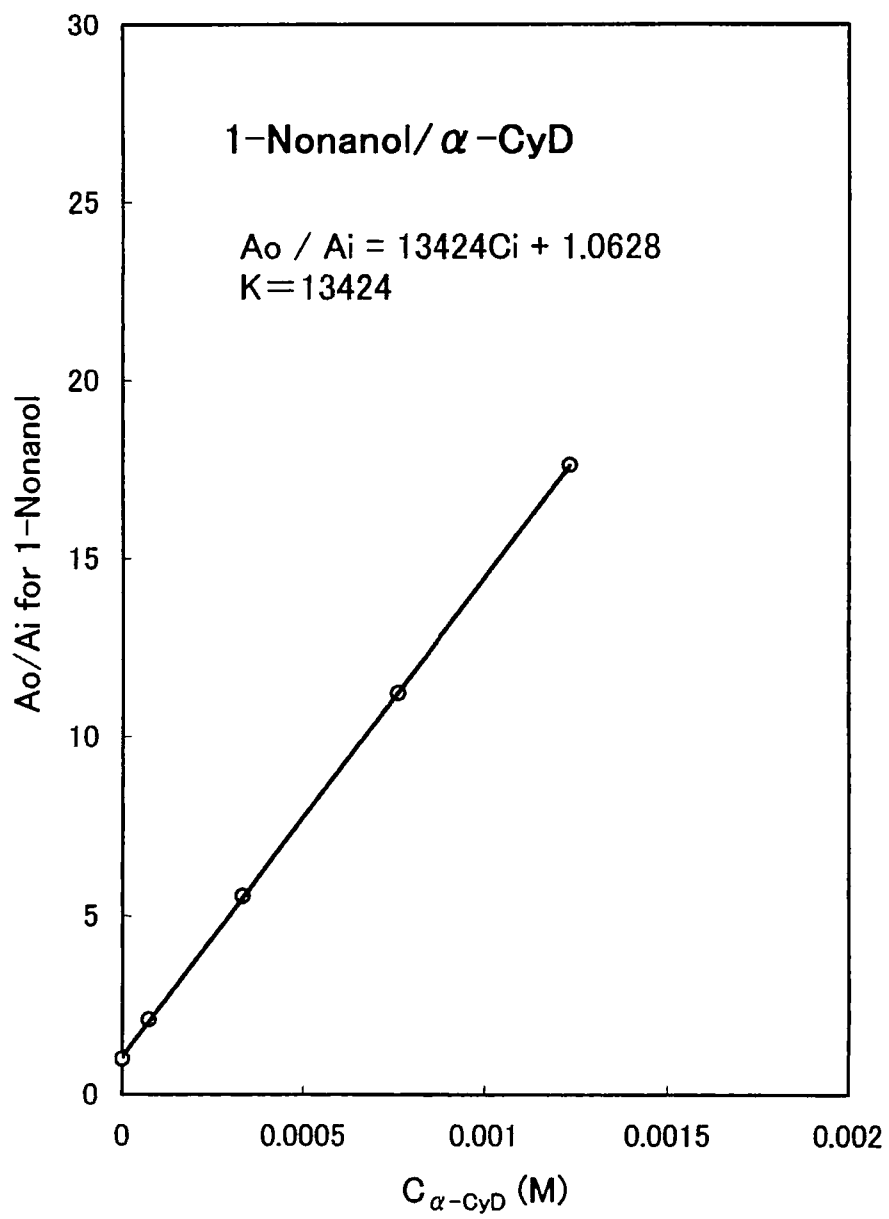


Fig.2-19  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\alpha-CyD}$

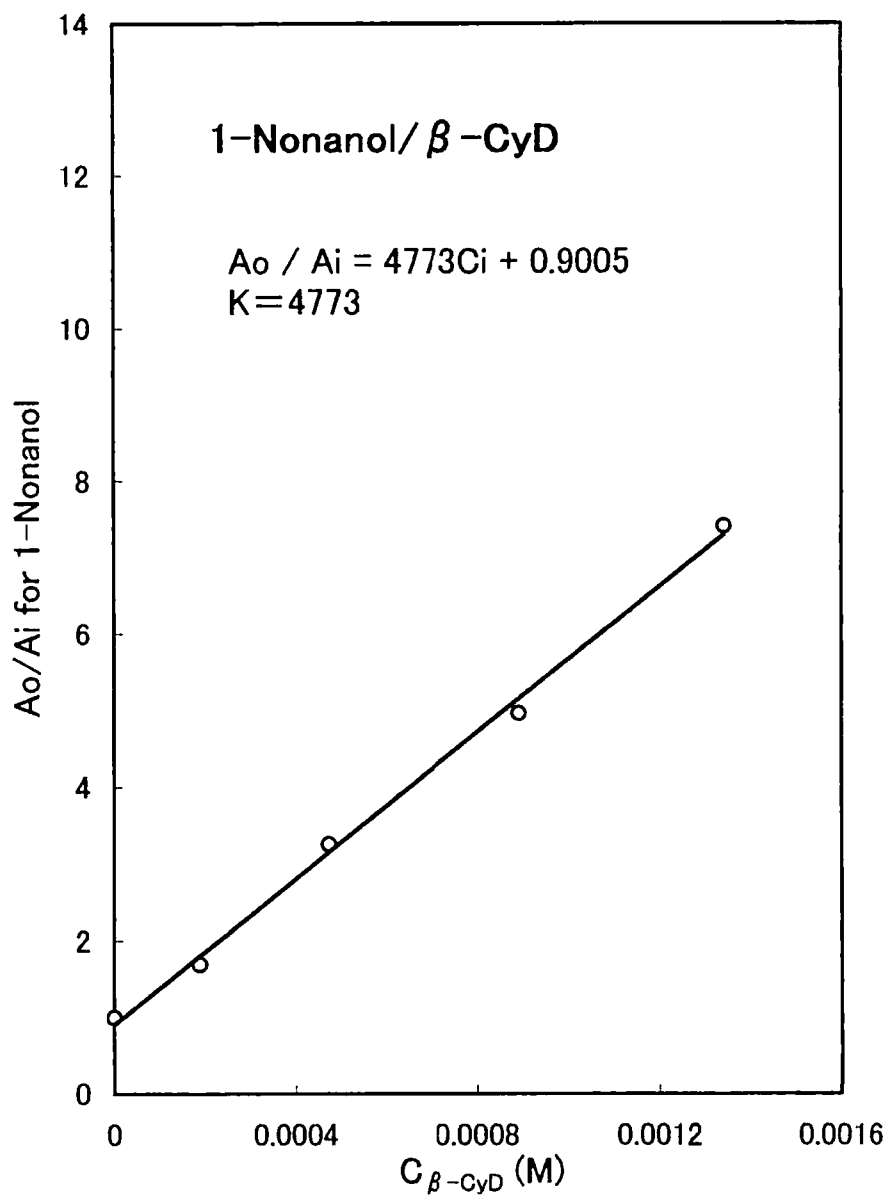


Fig.2-20  $A_o / A_i$  vs.  $C_{\beta\text{-CyD}}$

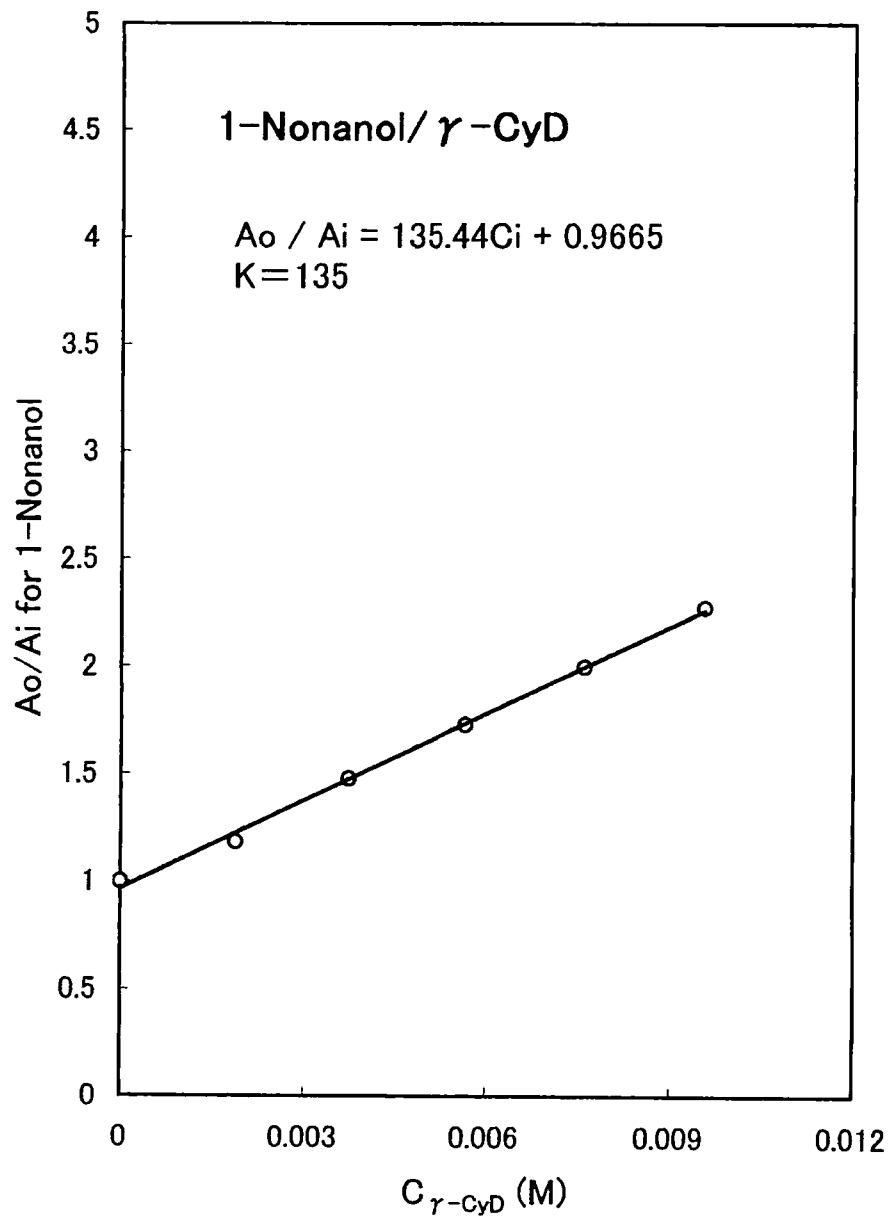


Fig.2-21  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\gamma\text{-CyD}}$

Table2-8. Association constants of CyD with alcohol  
in aqueous solution

Alcohol (Guest)	CyD (Host)	Association constant/M <sup>-1</sup>	
		This work	Literature <sup>8)</sup>
1-Butanol	$\alpha$ -CyD	82	89
	$\beta$ -CyD	13	17
	$\gamma$ -CyD	1.9	
1-Pentanol	$\alpha$ -CyD	288	324
	$\beta$ -CyD	59	63
	$\gamma$ -CyD	3.6	
2-Pentanol	$\alpha$ -CyD	116	135
	$\beta$ -CyD	25	31
	$\gamma$ -CyD	3.1	
1-Hexanol	$\alpha$ -CyD	871	891
	$\beta$ -CyD	249	219
	$\gamma$ -CyD	13	
1-Heptanol	$\alpha$ -CyD	2354	2291
	$\beta$ -CyD	980	708
	$\gamma$ -CyD	37	
1-Octanol	$\alpha$ -CyD	4926	6310
	$\beta$ -CyD	1826	1479
	$\gamma$ -CyD	66	
1-Nonanol	$\alpha$ -CyD	13424	
	$\beta$ -CyD	4773	
	$\gamma$ -CyD	135	

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -CyD の3つのホストは、空洞の大きさがかなり異なり、それに対応して、会合定数が大きく異なるが、いずれも、ゲスト分子であるアルコールの鎖が長くなると、会合定数が大きくなるという特徴がある。即ち、会合定数とゲスト分子の鎖の長さの間に正の相関がある。これは、恐らく、アルキル鎖が長く延びると、CyD の空洞内壁との接触面積が増大するためであろう。空洞の深さが3つの CyD でほぼ同じ 0.7nm であり、アルカン分子の C5 から C6 に相当する長さに等しいことを考えると、C7 以上の鎖長さのアルコール分子は CyD 空洞内で螺旋状になって、空洞内壁と接触していると考えられる。即ち、ゲスト分子はホストの空洞内でできるだけ接触面積を増やすべく、配向しているものと考えられる。

ここで、 $n$ -アルコールと  $n$ -アルカンの CyD に対する会合定数を比較するのは興味がある。 $n$ -アルカンと CyD の会合定数は文献に報告されている<sup>14)</sup>。 $\alpha$ -及び $\beta$ -CyD との会合定数は  $n$ -アルコールの方が  $n$ -アルカンよりも遥かに大きい。これは、アルコールの会合に対して、水素結合の寄与が大きく作用しているためであろう。一方、 $\gamma$ -CyD に対しては、両者の会合定数はほぼ等しい。この場合、アルコールの水素結合の寄与はほとんど有効に作用していないと考えられる。それは、 $\gamma$ -CyD の空洞がゲストであるアルコールの大きさに比べて極めて大きいため、ホスト-ゲスト間で水素結合の形成に都合の良い空間的な配置にないためであろう。

本研究の結果、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーは、揮発性溶質の関与する会合定数の測定に有用な方法であることが明らかになったが、その適用限界を議論するのは、今後、この方法を一般の会合系に適用する上で重要である。静的ヘッドスペース法 (static headspace) では、バッチ平衡にある気相中の溶質濃度がある程度、高くなくてはならない。しかし、平衡状態で気相に存在する溶質量があまりにも多すぎると、平衡状態にある水相の溶質量を補正しなくてはならない。その兼ね合いが重要である。

A という溶質の水相と気相との平衡を次式で表す：



この平衡定数がヘンリー係数  $K_H$  であり、

$$K_H = P_A / X_A \quad (2-9)$$

ここで、 $P_A$ はAの蒸気圧（単位はPa）、 $X_A$ はAの水相中での溶解度（単位はモル分率）である。いま、体積  $v$  ml の気相中に  $n$  モルの A が存在するとすると、25℃では

$$P_A = R \cdot n \cdot (273.15 + 25) / v \quad (2-10)$$

ここで、 $R$ は気体定数であり、 $0.083145 \times 10^5 \cdot \text{l} \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。一方、 $V$ mlの水相中には、平衡状態でAの0.1%が気相中に移行したとして(0.1%という値は、定量的な物質の移動を99.9%としたことによる)、 $10^3 \times n$ モルのAが溶けているから、

$$X_A = \frac{10^3 \times n}{10^3 \times n + \frac{0.997 \times V}{18.015}} \quad (2-11)$$

ここで、0.997は25℃での水の密度、18.015は $\text{H}_2\text{O}$ の分子量である。水のモル数に比べて、溶存しているAのモル数は無視できるから、(2-11)は

$$X_A = 10^3 \cdot n / (0.997V / 18.015) \quad (2-12)$$

(2-10)と(2-12)を(2-9)に代入し

$$\begin{aligned} K_H &= (R \times 298.15 \times V) / (18.015 \times 10^3 \times v) \\ &= 1.37 \times 10^5 V / v \end{aligned} \quad (2-13)$$

これが静的ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて会合定数を測定するための目安となるヘンリー係数である（この値を臨界値とよぶ）。もし、ある溶質の $K_H$ がこの臨界値よりも大きければ、気相中には全溶質の0.1%以上が移行したことになる、それに伴って、水相中の溶質の濃度に補正を加える必要が生じる。一方、25℃での $K_H$ がこの値（ $1.37 \times 10^5 V / v \text{ Pa}$ ）より低ければ、 $V$  mlの溶液から蒸発して  $v$  mlのヘッドスペースに移行した溶質の量は全溶質の0.1%よりも少なく、ほぼ定量的に溶液中に残存していることになる。それ故、溶液から逃れた溶質を補う必要はない。本研究では、 $V$ と $v$ は、それぞれ20mlと7mlであるから、臨界値は $3.91 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。本研究で用いた溶質は、最も揮発しやすい1-ノナノールでも $1.7 \times 10^5 \text{ Pa}^{15)}$ であり、臨界値を超えてはいない。従って、他のもっと揮発しにくいアルコールの $K_H$ は臨界値よりもかなり小さく、本法が十分に適用できることが分かる。



## 2. 4 結語

本研究の結果を以下に要約する。

- ① n-アルコールと  $\gamma$ -CyD との会合定数を評価するのに成功した。その結果、CyD の空洞サイズと会合定数の関係が明らかになった。
- ② n-アルコールをゲスト分子とした会合定数は、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -CyD の順に低下する。
- ③ 会合定数を支配する主要因子は、CyD 空洞内壁とゲスト分子との接触面積である。即ち、空間的な適合性が重要な因子である。
- ④  $\alpha$  及び  $\beta$ -CyD に対して、n-アルコールは n-アルカンよりもより安定な会合体を生成する。これは、アルコールが CyD に対して水素結合を形成するためであろう。
- ⑤ 一方、 $\gamma$ -CyD の場合、アルコールとアルカンとの間に会合定数の差異がほとんど認められない。これは、 $\gamma$ -CyD の空洞が大きすぎて、水素結合が適切に働く分子間距離を越えているためであろう。
- ⑥ ヘットスペースガスクロマトグラフィーは、会合の程度が極めて小さい系に適用できる一般的な手法となり得る。この方法は、測定に要する時間が短く、操作が簡単で、蒸気圧測定法に比べて、不純物の許容存在量に対して寛大である。
- ⑦ ヘットスペースガスクロマトグラフィーで会合定数を測定する際、対象とする会合系の一方が揮発性であり、その蒸気圧と溶解度との間にヘンリー則が成立していなければならないが、さらに、ヘンリー係数の大きさが、 $K_H = 1.37 \times 10^5 V / v(\text{pa})$  を超えないのが望ましい ( $V$  は水相の体積、 $v$  は気相の体積、いずれも ml の単位)。

## 参考文献

- 1) R. Rymden, J. Carlfors and P. Stilbs, *J. Inclusion Phenom.*, **1**, 159(1983).
- 2) G. Barone, G. Castronuovo, P. Del Vecchio, V. Elia and M. Muscetta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2089(1986).
- 3) H. Fujiwara, H. Arakawa, S. Murata and Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3891(1987).
- 4) M. Fujisawa, T. Kimura and S. Takagi, *Netsu Sokutei*, **18**, 71(1991).
- 5) D. Hallen, A. Schon, I. Shehatta and I. Wadso, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2859(1992).
- 6) M. V. Rekharsky, F. P. Schwarz, Y. B. Tewari and R. N. Goldberg, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10282(1994).
- 7) S. Andini, G. Castronuovo, V. Elia and E. Gallotta, *Carbohydr. Res.*, **217**, 87 (1991).
- 8) Y. Matsui and K. Mochiuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2808(1979).
- 9) K. J. Sasaki, S. D. Christian and E. E. Tucker, *Fluid Phase Equilib.*, **49**, 281(1989)
- 10) S. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1003(1997).
- 11) E. E. Tucker and S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1942(1984).
- 12) K. Hayase and S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 83(1977).
- 13) C. H. Spink and S. Colgan, *J. Phys. Chem.*, **87**, 888(1983).
- 14) I. Sanemasa, T. Osajima and T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2814(1990).
- 15) N. N. Nirmalakhandan and R. E. Spece, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1349(1988).
- 16) H. H. Willard et al., "INSTRUMENTAL METHOD OF ANALYSIS" 7th Ed., P534, Wadsworth Publishing Co., California(1988).

## 第3章 水溶液中でのカリックスアレーンとアルコールとの会合定数の測定

### 3. 1 緒論

ホスト-ゲスト相互作用は、天然では酵素と基質に代表され、特異な相互作用を示す。人工の大環状ホスト分子としては、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレーンの3種類が代表的なものである。カリックスアレーンは、シクロデキストリンに似て、環状のオリゴマーであり、ホスト物質として用いられ、水溶液中で疎水性のゲスト物質を環の内側に取り込み包接体を形成するといわれている。シクロデキストリンについてはかなり研究されているが、カリックスアレーンの包接については、あまり研究されていない。

カリックスアレーン(Calixarene)はフェノール(Phenol)とホルムアルデヒド(HCHO)のアルカリ条件下での縮合によって生成する物質であり、シクロデキストリン、シクロファンに続く第3の包接化合物である。合成反応条件(塩基の種類、濃度及び温度など)を厳密に調節すれば、環の大きさの異なるもの選択的にかつ多量に合成することが可能である。Fig.1-2に Calix[4,6,8]arene の構造を示す。カリックスアレーンは、複数のベンゼン環がメチレン基によって連結されたもので、環状構造を有し、リングの一方の端にフェノール性水酸基、他方の端に芳香環を持ち、様々な機能性官能基を導入することが可能である。芳香環の回転による立体異性体が存在し、かさ高い置換基を導入したり架橋することによって回転を抑制する研究がなされている。カリックスアレーンは、現在まで、フェノール性水酸基またはベンゼン環のパラ位に置換基を導入する合成に関する研究、その生成物の機能に関する研究、金属陽イオンに対する包接化合物の形成とその選択性に関する研究が主として行われ、有機化合物に対する包接体形成についての研究はほとんど行われていない。これは、シクロデキストリンとは異なって、カリックスアレーンが安定な包接化合物の結晶を生成しないためである。また、カリックスアレーン自身が有機化合物であるため、水に対する溶解度が小さく、水溶液中でのゲスト物質との会合を調べるのが難しく、安定な包接化合物を結晶として単離するのが困難であることが、カリックスアレーンのホスト-ゲスト化学の

研究を阻害する理由の一つになっている。

本実験では、ベンゼン環のパラ位にスルホン基を導入して、水に対する溶解度を大きく増加させた水溶性の Calixarene (water-soluble p-sulfonatocalix [n] arenes)–PSCA's を用いて水溶液中におけるアルコールとの会合体の形成について研究を行った。PSCA's はキャピラリー電気泳動法<sup>1)</sup>、陽イオン表面活性剤の測定<sup>2)</sup>、逆相液体クロマトグラフィーの移動相の添加剤<sup>3)</sup>あるいは固定相<sup>4)</sup>などに広く使用されている。

基本的な有機物質であるアルコールと大環状ホスト物質カリックスアレーンとの水溶液中での会合定数は現在までに測定されていない。ゲスト物質との会合の仕方において、カリックスアレーンとシクロデキストリンがどのような違いを示すのかを明らかにするのは、ホスト–ゲスト化学において重要である。そこで本研究では、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー (Headspace gas chromatography) を用いて、水溶液中の n-アルコールとカリックスアレーンとの会合定数を測定し、カリックスアレーンとシクロデキストリンの n-アルコールとの会合様式の特徴を解明することを目的とする。炭素数が異なる直鎖アルコールとそれらの異性体をゲスト物質として、会合定数がアルコールの炭素数とどのような関係にあるかを明らかにするのは興味深い。カリックスアレーンとアルコール類が包接体を形成するか否か、形成するとすれば、どのような包接体か、また、包接体生成定数はどの程度の大きさであるかを実験的に調べる。ホスト物質としてのカリックスアレーンの最大の特徴は、メチレン基のまわりでベンゼン環が自由に回転できる点にあるが、それが包接体生成にどのような影響を与えるかを明らかにするのは、ホスト–ゲスト化学の分野で興味深い。この種のホスト–ゲスト包接機構の解明は、環境中での汚染物質の無害化とも関係し、環境化学の分野でも重要な役割を果たすことが期待される。

## 3. 2 実験

### 3. 2. 1 試薬と装置

1-ブタノール：和光一級 (98%)

- 1-ペンタノール：和光特級（98%）
- 1-ヘキサノール：和光特級（97%）
- 1-ヘプタノール：ナカライ規格特級（98%）
- 1-オクタノール：和光特級（98%）
- 1-ノナノール：和光一級（95%）

Calix [4, 6, 8] arene：スガイケミー試薬（92.7%）

カリックスアレーンはメタノールの水溶液中で再結晶化させてから使用する；調製したカリックスアレーン水溶液の濃度は、0.01MNaOH 標準溶液を用いて、酸塩基適定法によって決定した<sup>2)</sup>。

GC-14A Gas Chromatograph、FID Detector、C-R4A Chromatopac：島津製作所

HSS-2B Headspace Sampler：島津製作所

SE-30 Column

### 3. 2. 2 測定原理

本研究では、アルコールとカリックスアレーンとの会合定数の決定を第2章と同じような原理に基づき行なった<sup>5)</sup>。まず、バイアル瓶にある一定量のアルコールで飽和した水溶液を採り、蒸留水で20mlに希釈し、口をアルミキャップで閉じたあと、バイアル瓶を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水槽に入れる。アルコールの気-液平衡が達したあと、ヘッドスペースガスクロマトグラフで、気相中のアルコールのガスクロマトグラムピークの面積( $A_0$ )を測る。ヘッドスペースガスクロマトグラフィ-標準検量線法で、このアルコールピーク面積( $A_0$ )により、平衡に達した時、水溶液中のアルコールの濃度を計算し出す。アルコールピークの面積を( $A_0$ )とし、水溶液中アルコールの濃度を $\Phi$ とする。次に、濃度が異なるカリックスアレーン水溶液(例えば、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、……)に、前(純水の時)と同じ量のアルコール飽和水溶液を入れ20mlまで希釈し、口をアルミキャップで閉じ、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水槽に入れる。カリックスアレーンとアルコールの会合が平衡に達した後、同じくヘッドスペースガスクロマトグラフで、気相中のアルコールのガスクロマトグラムピーク面積( $A_i$ )を測り、ヘッドスペースガスクロマトグラフィ-標準検量線法で、アル

コールピークの面積( $A_i$ )により、カリックスアレーンとアルコールの会合が平衡に達した時、水溶液中のアルコールの濃度を計算し出す。その時のアルコールピークの面積を  $A_i$  とし、濃度を  $\Phi_i$  とする。

ヘッドスペースガスクロマトグラフィ標準検量線はヘッドスペースを用いて、アルコール標準溶液の濃度を横軸に、気相中のアルコールのガスクロマトグラムピークの面積を縦軸にしてプロットしたものである。検量線が非常に良い直線になったことから<sup>6,7)</sup>、n-アルコール類がヘンリー則に従うと考えられる。ヘンリー則は次式で与えられる。

$$P = K_H X \quad (3-1)$$

ここで、 $K_H$  はヘンリー係数、 $X$  は水溶液中のアルコールのモル分率、 $P$  は気相中のアルコールの蒸気圧である。便宜上、 $P$  をクロマトグラムピークの面積 ( $A$ ) で、 $X$  をアルコールモル濃度 ( $[Alc]$ ) に置き換えると、

$$A = K_H' [Alc] \quad (3-2)$$

ここで、 $K_H'$  は見掛けのヘンリー係数である。

水溶液中で、カリックスアレーンとアルコールの会合が 1 : 1 の場合、その会合定数  $K$  は次のように表すことができる。



$$K = [CA \cdot Alc] / [CA] [Alc] \quad (3-4)$$

カリックスアレーンの初濃度を  $C_0$ 、アルコールとの会合が平衡に達した時の濃度を  $C_i$  とし、純水中のアルコールの濃度を  $\Phi_0$ 、カリックスアレーン水溶液中でカリックスアレーンとの会合が平衡に達した時、水溶液中アルコールの濃度を  $\Phi_i$  とすると、

$$[CA \cdot Alc] = C_0 - C_i = \Phi_0 - \Phi_i \quad (3-5)$$

(3-5)式を(3-4)式に代入する：

$$\begin{aligned} K &= (\Phi_0 - \Phi_i) / C_i \Phi_i \\ K C_i &= (\Phi_0 - \Phi_i) / \Phi_i = \Phi_0 / \Phi_i - 1 \\ \Phi_0 / \Phi_i &= K C_i + 1 \end{aligned} \quad (3-6)$$

また、ガスクロマトグラフィでは、同じ分析条件下で、同じ溶質について、以下のような式が成立する。

$$\Phi_0 / \Phi_i = A_0 / A_i \quad (3-7)$$

従って、

$$A_o / A_i = K C_i + 1 \quad (3-8)$$

$A_o / A_i$ を縦軸に、 $C_i$ を横軸にとってプロットすると、直線が得られる。この直線の傾きより会合定数 $K$ を求めることができる。

ここで、 $C_i$ は次式(3-9)で見積もることができる。

$$C_i = C_o - (A_o - A_i) / K_H' \quad (3-9)$$

ここで、 $K_H'$ は検量線の傾きである。

Shinkai らが指摘したように<sup>8)</sup>、Calix[8]arene の場合、空洞が Calix[4,6]arene より大きいため、2:1 (Alcohol / CA) 包接体が形成する可能性がある。もしこのような 2:1 包接体が生成するとすれば、本実験条件下では、 $[Alc]_o$ は $[CA]_o$ よりも小さいので、逐次形成定数よりも全生成定数 ( $\beta_2$ ) を採用した方がより妥当であろう。



ここで、 $\beta_2$ は次式によって算出することができる。

$$[Alc]_o = [Alc]_i + 2\beta_2[CA]_i [Alc]_i^2 \quad (3-11)$$

$$[CA]_i = [CA]_o - \{[Alc]_o - [Alc]_i\} / 2 \quad (3-12)$$

$\beta_2$ をこのようにして求めると、本来、定数であるべき $\beta_2$ が $[CA]_o$ によって変わることになり、不合理である。従って、2:1 (Alcohol / CA) 包接体形成の可能性は否定される。また、比 $(A_o / A_i)$ と  $[CA]_i$ のプロットが非常に良い直線関係になることから、1:2 (Alcohol / CA) 包接体形成の可能性は否定される。もしこのような包接体が形成されるならば、前論文<sup>9)</sup>で述べたように  $A_o / A_i$ 比を $[CA]_i$ にプロットした結果は、直線とはならず、上向きの曲線になるはずである。

### 3. 2. 3 実験操作

Calix[4]arene、Calix[6]arene、Calix[8]arene については、それぞれ 0.0100～0.1000mol・dm<sup>-3</sup> の水溶液を調製する。1-ブタノール、1-ペンタノールは 0.1000 mol・dm<sup>-3</sup> 水溶液、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール及び1-ノナノールは 25℃での飽和水溶液を調製する。調製したカリックスアレーンとアルコールの各一定量をヘッドスペースガスクロマトグラフ用バイアル瓶に採り、水で 20ml にする。このとき、1-ブタノール及び1-ペンタノールでは 0.1000mol・dm<sup>-3</sup>

の水溶液を 2ml、1-ヘキサノールの飽和水溶液は 3ml、1-ヘプタノールの飽和水溶液は 5ml、1-オクタノールの飽和水溶液は 10ml、1-ノナノールの飽和水溶液は 15ml をバイアル瓶に入れた。このようにして調製した試料を入れたバイアル瓶はアルミキャップで口を閉じて、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温水槽に浸し、カリックスアレーンとアルコールを会合させる。カリックスアレーンとアルコールの会合が平衡に達した(約 5 ~ 12 時間、会合自体はほとんど瞬時に平衡に達すると考えられるが、アルコールが水相と気相との間で平衡に達するのにかなりの時間を要する) 後、バイアル瓶の中から一定量の試料蒸気を採り、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で蒸気中のアルコールの分析を行なう。ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で水溶液中フリーのアルコールの濃度を測り、それから水溶液中のフリーのカリックスアレーンの濃度を計算して求めた。

### 3. 3 結果と考察

ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを使えば、標準検量線法で気相中のアルコールの量を測り、それに基づいて、水溶液中のフリーのアルコールの濃度を知ることができ、従って、水溶液中のフリーのカリックスアレーンの濃度を算出することができる( $C_i = (C_o - \Phi_o) + \Phi_i$ )。最小自乗法を適用して、水溶液中のカリックスアレーンとアルコールの会合定数を決定することができる。純水中のアルコールの初濃度 ( $\Phi_o$ )、カリックスアレーンの初濃度 ( $C_o$ )、カリックスアレーンが存在するときの水溶液中のフリーのアルコールの濃度 ( $\Phi_i$ )、純水中のアルコールのクロマトグラムピーク面積 ( $A_o$ )、カリックスアレーンが存在するときのアルコールのクロマトグラムピークの面積 ( $A_i$ ) の比 ( $A_o / A_i$ ) の値を Table3-1 ~ Table3-6 に示す。これらの Table には以上のデータに基づいて計算したフリーのカリックスアレーン濃度 ( $C_i$ ) も示してある。

$C_o$  : Initial(Total) concentration of Calixarene in aqueous solution

$C_i$  : Free concentration of Calixarene at equilibrium state in aqueous solution

$$C_i = (C_o - \Phi_o) + \Phi_i$$

$\Phi_o$  : Initial(Total) concentration of alcohol in aqueous solution

$\Phi_i$  : Free concentration of alcohol at equilibrium state in aqueous solution



Table3-1. Association of 1-Butanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	10.08				
	$C_o / 10^{-3}M$	4.032	8.064	12.10	16.13	20.16
	$A_o / A_i$	1.2115	1.3786	1.6269	1.8235	2.0093
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	8.378	7.401	6.321	5.674	5.179
	$C_i / 10^{-3}M$	2.330	5.385	8.341	11.72	15.26
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	10.79				
	$C_o / 10^{-3}M$	20.38	36.68	57.05	73.35	
	$A_o / A_i$	1.0187	1.0303	1.0415	1.0607	
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	10.60	10.48	10.37	10.19	
	$C_i / 10^{-3}M$	20.19	36.37	56.63	72.75	
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	11.25				
	$C_o / 10^{-3}M$	12.29	22.12	34.41	44.24	
	$A_o / A_i$	1.1362	1.1981	1.2875	1.3674	
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	9.936	9.441	8.807	8.311	
	$C_i / 10^{-3}M$	10.98	20.31	31.97	41.30	

Table3-2. Association of 1-Pentanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	10.19				
	$C_o / 10^{-3}M$	6.048	12.10	20.16	28.22	36.29
	$A_o / A_i$	1.3380	1.6543	2.0883	2.4747	2.9953
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	7.737	6.347	5.125	4.398	3.714
	$C_i / 10^{-3}M$	3.595	8.257	15.10	22.43	29.81
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	10.19				
	$C_o / 10^{-3}M$	4.400	8.800	13.20	22.00	35.20
	$A_o / A_i$	1.0406	1.0789	1.1285	1.2083	1.3786
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	9.814	9.483	9.087	8.517	7.523
	$C_i / 10^{-3}M$	4.024	8.093	12.10	20.33	32.53
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-3}M$	10.01				
	$C_o / 10^{-3}M$	2.413	7.238	12.06	19.30	28.95
	$A_o / A_i$	1.0403	1.1405	1.2344	1.3596	1.5514
	$\Phi_i / 10^{-3}M$	9.642	8.835	8.199	7.487	6.619
	$C_i / 10^{-3}M$	2.045	6.063	10.25	16.78	25.56

Table3-3. Association of 1-Hexanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	8.273				
	$C_o / 10^{-3} M$	4.088	8.175	12.26	16.35	20.44
	$A_o / A_i$	1.1744	1.3894	1.5684	1.7137	1.8579
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	7.059	5.981	5.310	4.868	4.497
	$C_i / 10^{-3} M$	2.874	5.883	9.297	12.95	16.66
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	8.641				
	$C_o / 10^{-3} M$	4.400	8.800	13.20	17.60	22.00
	$A_o / A_i$	1.0524	1.1076	1.1698	1.2157	1.2848
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	8.215	7.811	7.401	7.125	6.747
	$C_i / 10^{-3} M$	3.974	7.970	11.96	16.08	20.11
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	8.749				
	$C_o / 10^{-3} M$	4.825	9.650	14.48	19.30	24.13
	$A_o / A_i$	1.1354	1.3149	1.4390	1.5860	1.7299
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	7.733	6.710	6.151	5.603	5.156
	$C_i / 10^{-3} M$	3.809	7.611	11.88	16.15	20.54

Table3-4. Association of 1-Heptanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	3.286				
	$C_o / 10^{-3} M$	3.150	6.300	9.450	12.60	15.75
	$A_o / A_i$	1.1132	1.2311	1.3800	1.4777	1.6022
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	2.968	2.697	2.425	2.276	2.111
	$C_i / 10^{-3} M$	2.832	5.711	8.589	11.59	14.58
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	3.152				
	$C_o / 10^{-3} M$	2.469	5.679	8.642	11.11	13.58
	$A_o / A_i$	1.0402	1.0896	1.1407	1.1898	1.2479
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	3.031	2.894	2.765	2.652	2.529
	$C_i / 10^{-3} M$	2.348	5.421	8.255	10.61	12.96
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	3.152				
	$C_o / 10^{-3} M$	4.613	7.688	9.994	12.30	14.61
	$A_o / A_i$	1.0772	1.1400	1.2233	1.2881	1.3713
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	2.927	2.767	2.580	2.451	2.303
	$C_i / 10^{-3} M$	4.388	7.303	9.422	11.60	13.76

Table3-5. Association of 1-Octanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	1.233				
	$C_o / 10^{-3} M$	2.520	4.725	6.615	8.505	10.40
	$A_o / A_i$	1.1038	1.1975	1.2582	1.3448	1.4184
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	1.116	1.027	0.9771	0.9131	0.8649
	$C_i / 10^{-3} M$	2.403	4.519	6.359	8.185	10.03
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	1.719				
	$C_o / 10^{-3} M$	2.222	4.444	6.666	8.888	11.11
	$A_o / A_i$	1.0255	1.0763	1.1189	1.1530	1.2238
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	1.676	1.597	1.536	1.490	1.403
	$C_i / 10^{-3} M$	2.179	4.322	6.483	8.659	10.79
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-3} M$	1.216				
	$C_o / 10^{-3} M$	1.845	3.844	6.150	7.995	9.994
	$A_o / A_i$	1.0428	1.0969	1.1493	1.2125	1.3018
	$\Phi_i / 10^{-3} M$	1.165	1.107	1.056	1.000	0.9305
	$C_i / 10^{-3} M$	1.794	3.735	5.990	7.779	9.709

Table3-6. Association of 1-Nonanol with Calixarene systems

Calix[4]arene	$\Phi_o / 10^{-4} M$	4.057				
	$C_o / 10^{-3} M$	1.969	3.938	5.906	7.875	9.844
	$A_o / A_i$	1.0783	1.1372	1.2129	1.2784	1.3770
	$\Phi_i / 10^{-4} M$	3.771	3.582	3.366	3.200	2.980
	$C_i / 10^{-3} M$	1.940	3.891	5.837	7.789	9.736
Calix[6]arene	$\Phi_o / 10^{-4} M$	4.161				
	$C_o / 10^{-3} M$	3.200	6.400	9.600	12.80	16.00
	$A_o / A_i$	1.0974	1.2094	1.2696	1.3352	1.4425
	$\Phi_i / 10^{-4} M$	3.803	3.462	3.304	3.148	2.923
	$C_i / 10^{-3} M$	3.164	6.330	9.514	12.70	15.88
Calix[8]arene	$\Phi_o / 10^{-4} M$	5.751				
	$C_o / 10^{-3} M$	1.584	3.167	4.751	6.334	7.918
	$A_o / A_i$	1.0559	1.1027	1.1436	1.2024	1.2580
	$\Phi_i / 10^{-4} M$	5.437	5.198	5.005	4.751	4.533
	$C_i / 10^{-3} M$	1.553	3.112	4.676	6.234	7.796

$C_i$ を横軸に、 $(A_o / A_i)$ を縦軸にしてプロットしたものが Fig3-1~Fig3-18 である。本研究で使われたすべてのアルコール溶液において、 $A_o / A_i$ 比と  $C_i$ は非常に良い直線関係を示した。Fig3-1~Fig3-18 の直線の傾きより、水溶液中のカリックスアレーンとアルコールの会合定数を求め、その結果を Table3-7 に示す。

この実験より、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで水溶液中のカリックスアレーンとアルコールの会合定数を測定した。カリックスアレーンとシクロデキストリンは共に環状構造を有するオリゴ糖であり、さまざまな溶質をゲストとして環の内側に包接することが知られている。しかし、基本的な物質であるアルコールをゲストとした研究は今までにほとんど行われていない。我々の知る限りでは、エタノールだけが Calix[4]arene を含む3種類の違った水溶性のカリックスアレーンとの会合挙動について調べられているだけである<sup>10)</sup>。その会合定数  $K$  は、<sup>1</sup>H NMR 測定方法に基づいたもので、Calix[4]arene とエタノールの会合定数として  $29.5M^{-1}$  の値が報告されている。この文献方法と本研究で用いた方法は原理が全く異なるから、直接的な比較は困難であるが、それでも、本研究の実測値と文献値はかなりよい一致を示すことが分かる。これから、他のアルコールについても、Table3-7 に示した Calix[4]arene のデータは、妥当な範囲にあると思われる。

カリックスアレーンと  $n$ -アルコールの会合定数  $K$  がアルコールの炭素数に対してどのように依存しているかを見るために、炭素数を横軸に、 $\log K$  を縦軸にしてプロットした (Fig3-19)。比較のため、シクロデキストリンの実験結果<sup>5)</sup> (Table3-8) をカリックスアレーンの結果と共に図に示した。Fig3-19 から分かるように、 $K$  値の炭素数への依存性においてカリックスアレーンとシクロデキストリンとはかなり異なる。これは恐らく、両者のホストとゲスト会合メカニズム、さらに、ホストの空洞サイズ（そして形）が相違しているためであろう。

シクロデキストリンでは、空洞内はかなりの疎水的環境にあり、空洞内部でゲスト分子は主に疎水性相互作用によって安定化していると考えられる。これに対して、カリックスアレーンの場合、その空洞内部は親水的な環境にあるものと考えられることができる。それは、Phenol Blue を極性指示薬として用いて Calix[6]arene の空洞内部の環境を調べた研究から理解できる<sup>11)</sup>。その研究によれば、Calix[6]arene の空洞内部は、水よりも極性に富んだ環境にあることが示されている。ホスト分子としてのカリックスアレーンの極性領域は水酸基によってもたら

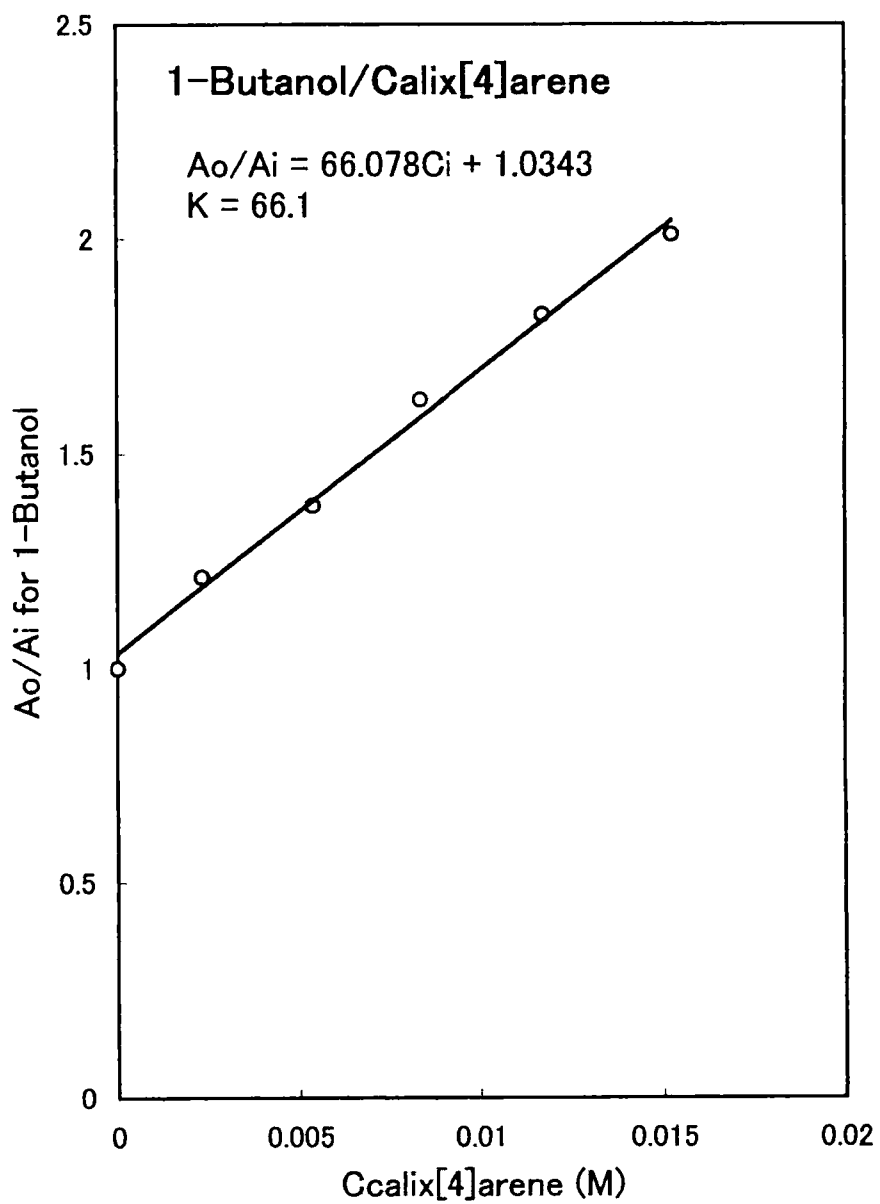


Fig. 3-1  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[4]arene}$

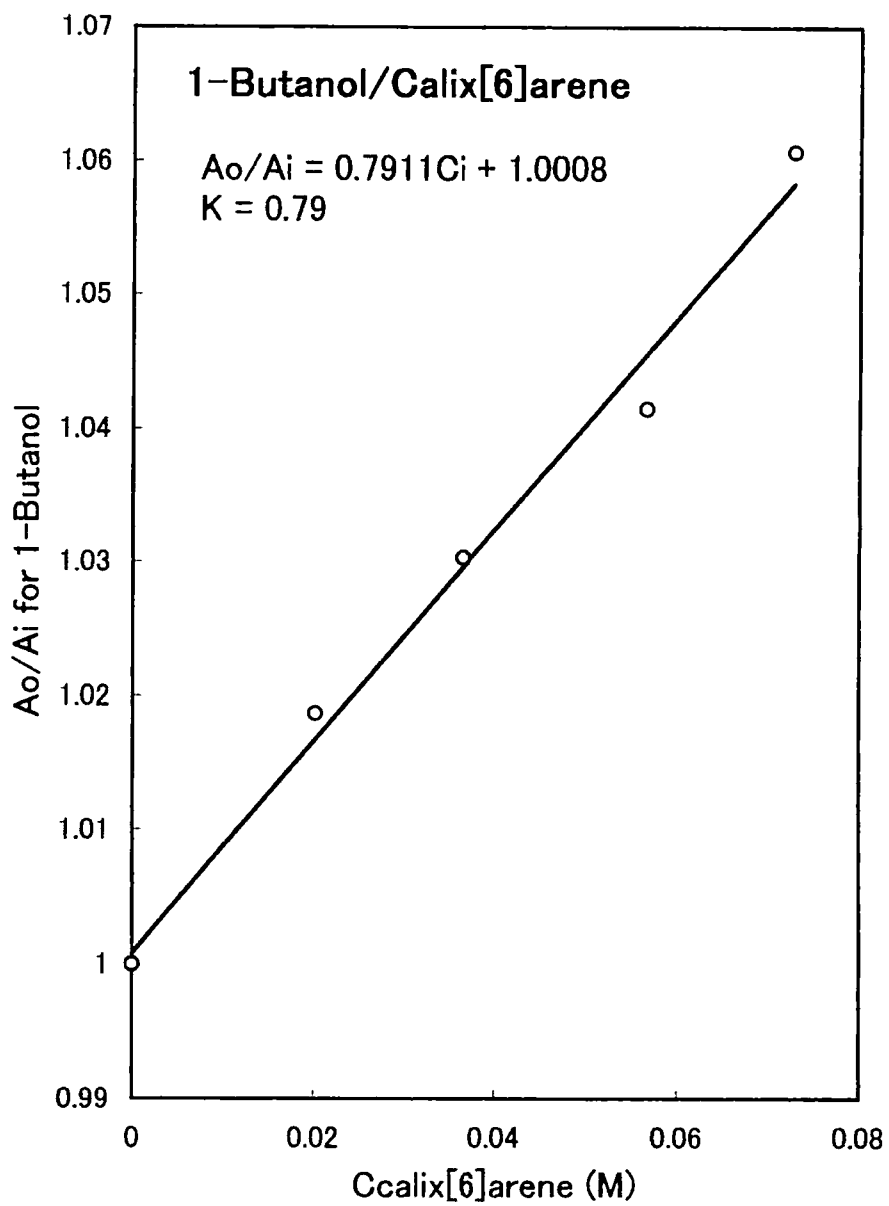


Fig. 3-2  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

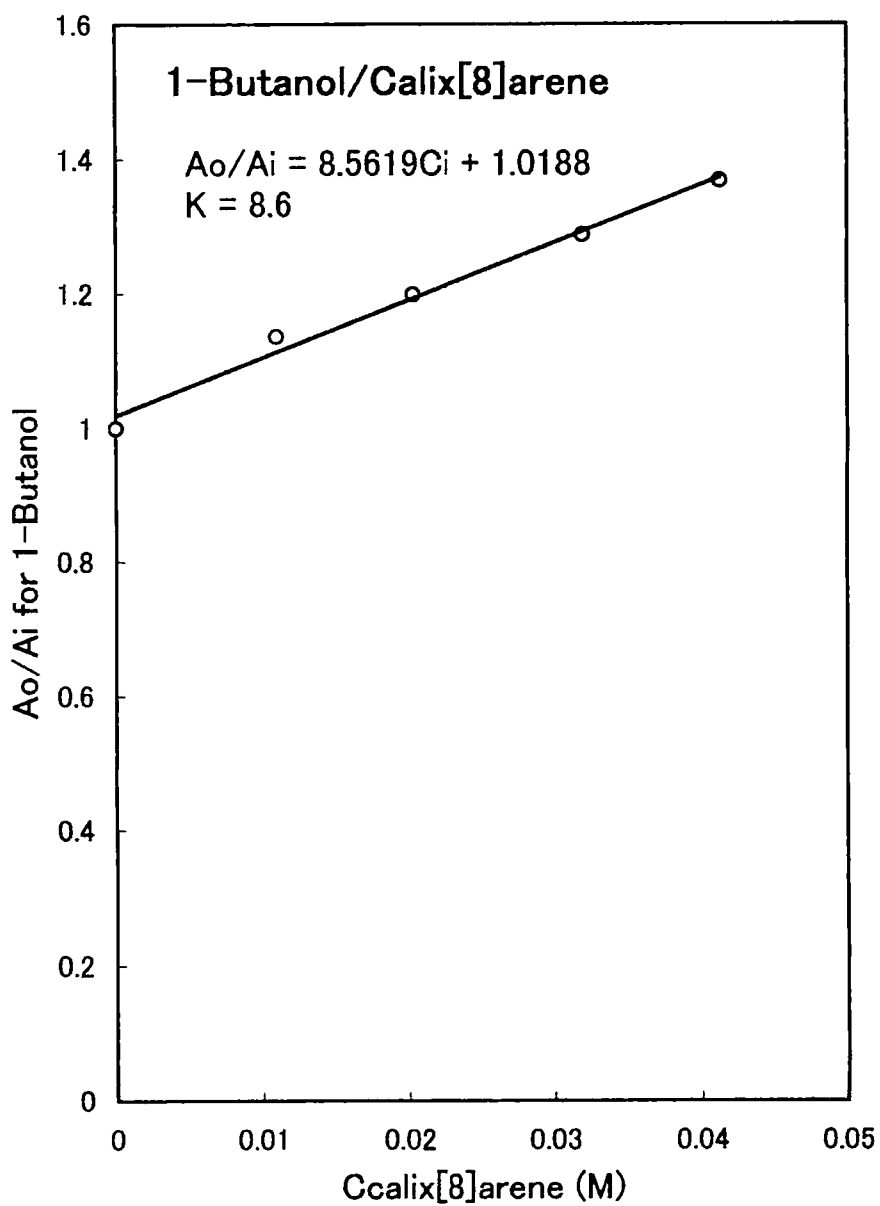


Fig. 3-3  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[8]arene}$

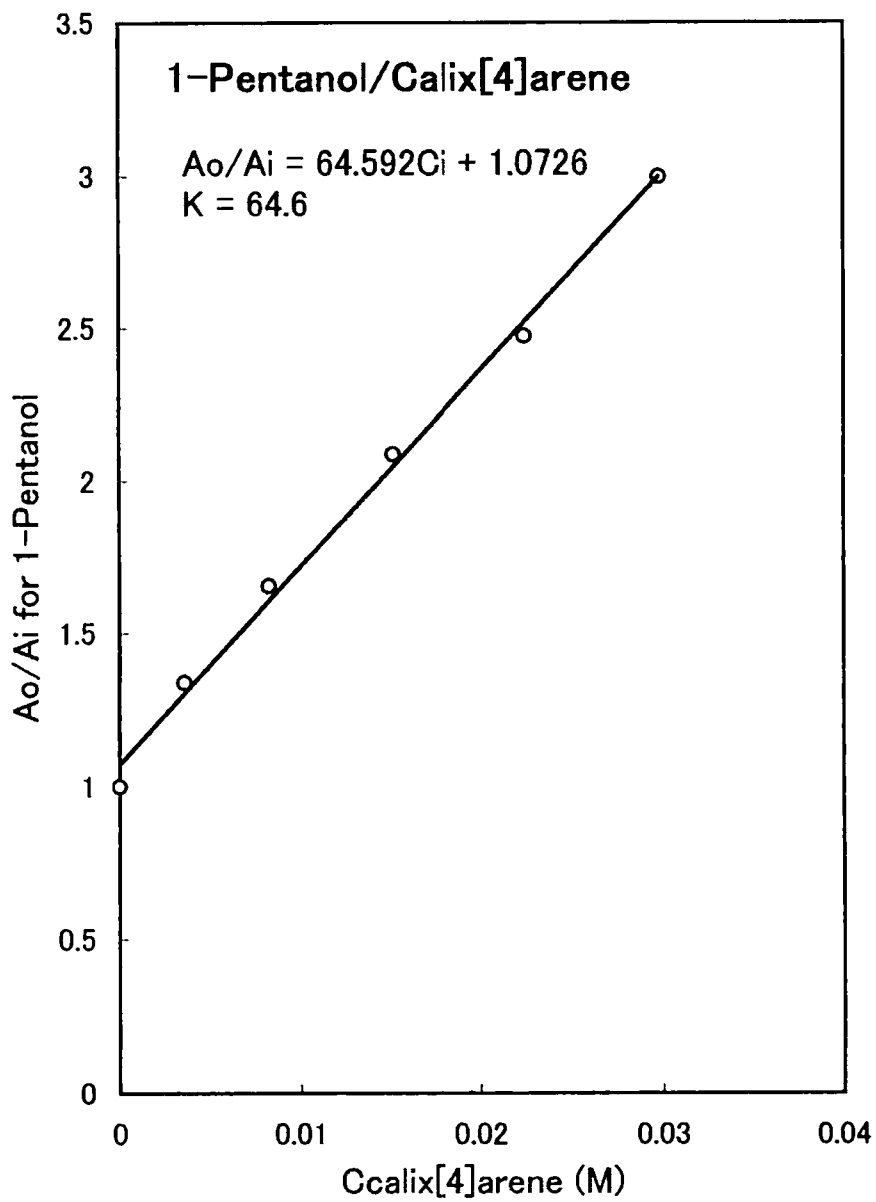


Fig. 3-4  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[4]arene}}$



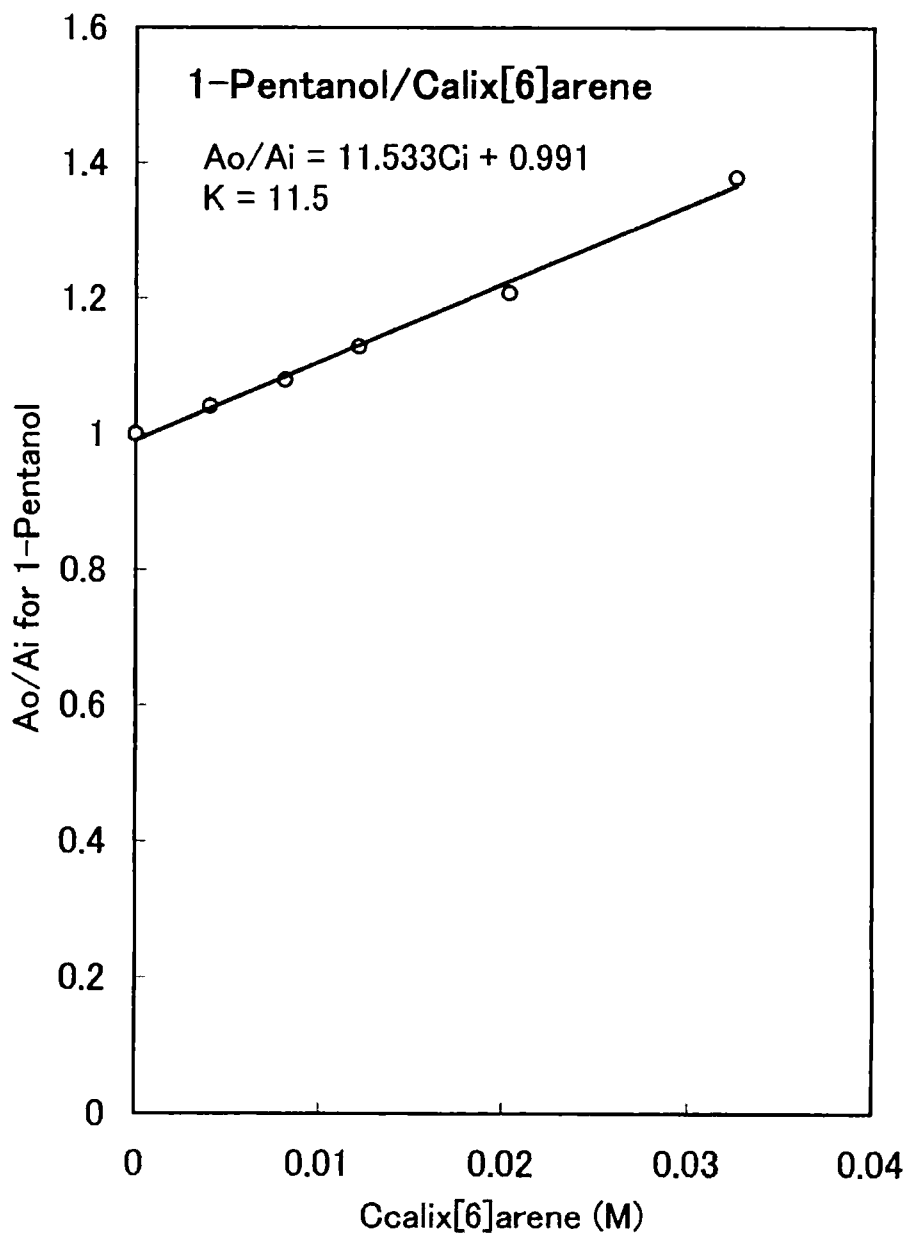


Fig. 3-5  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

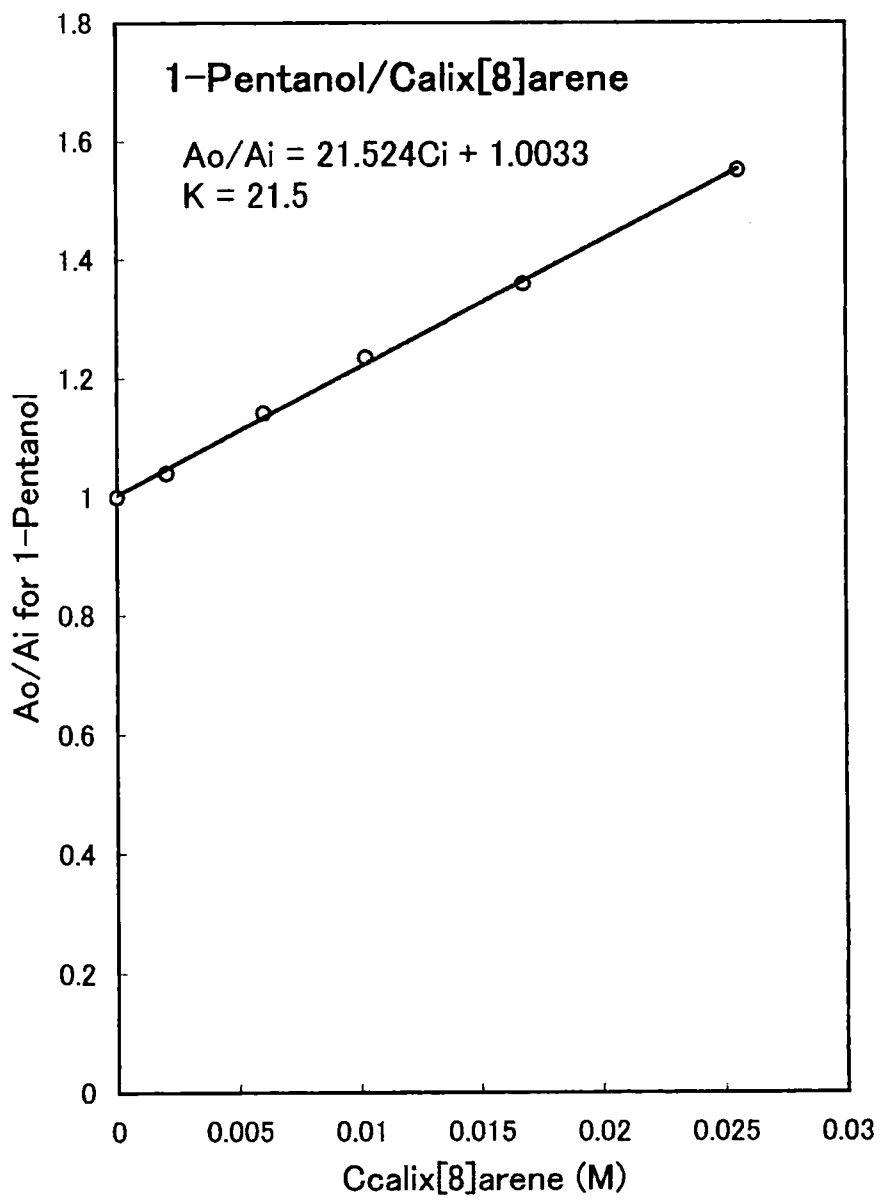


Fig. 3-6  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[8]arene}$

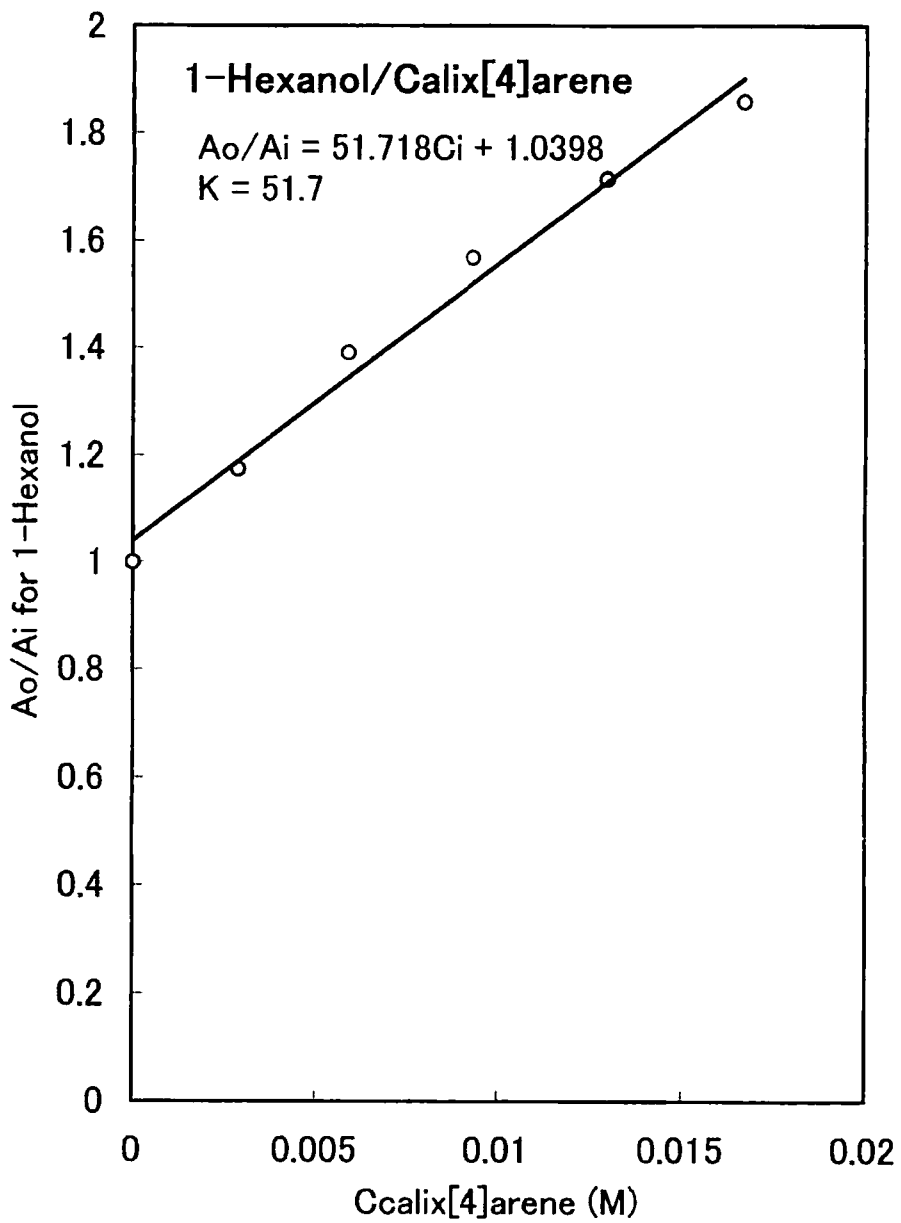


Fig. 3-7  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[4]arene}}$

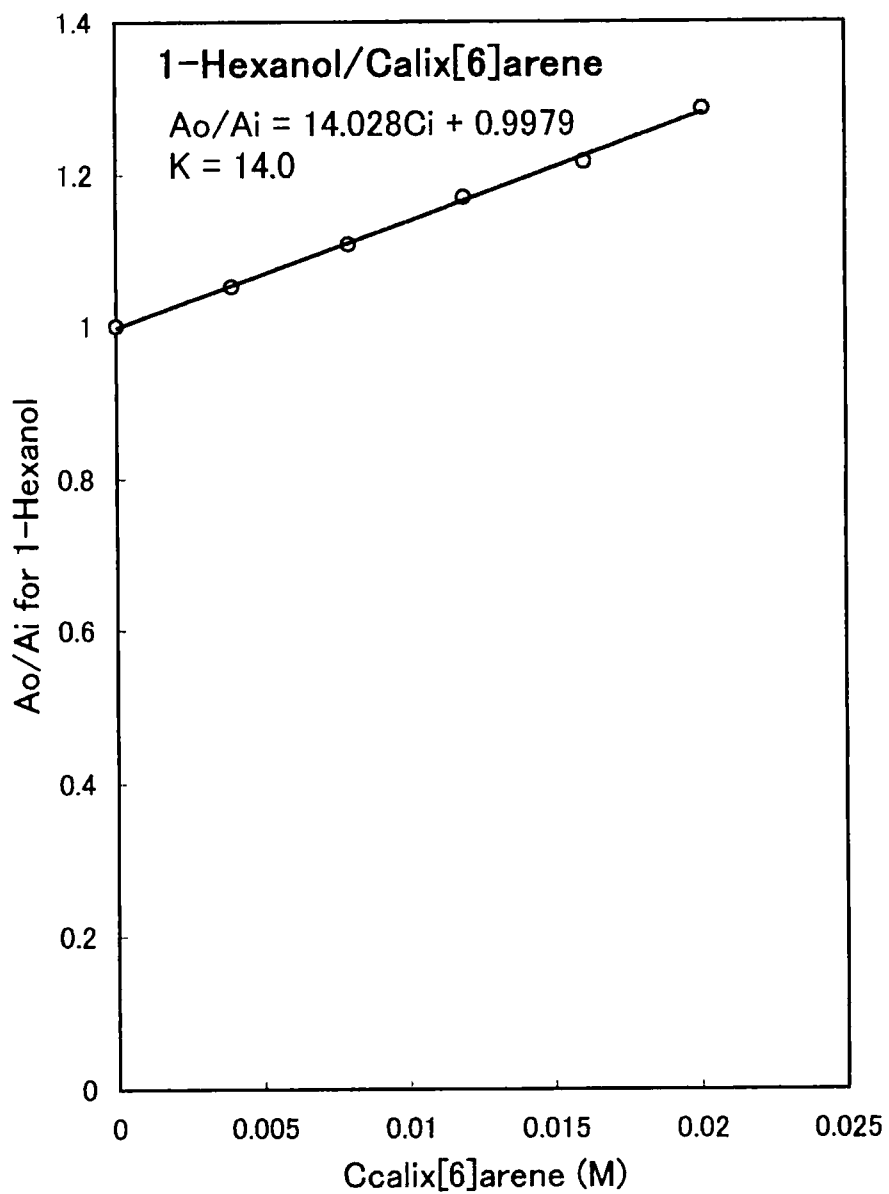


Fig. 3-8  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

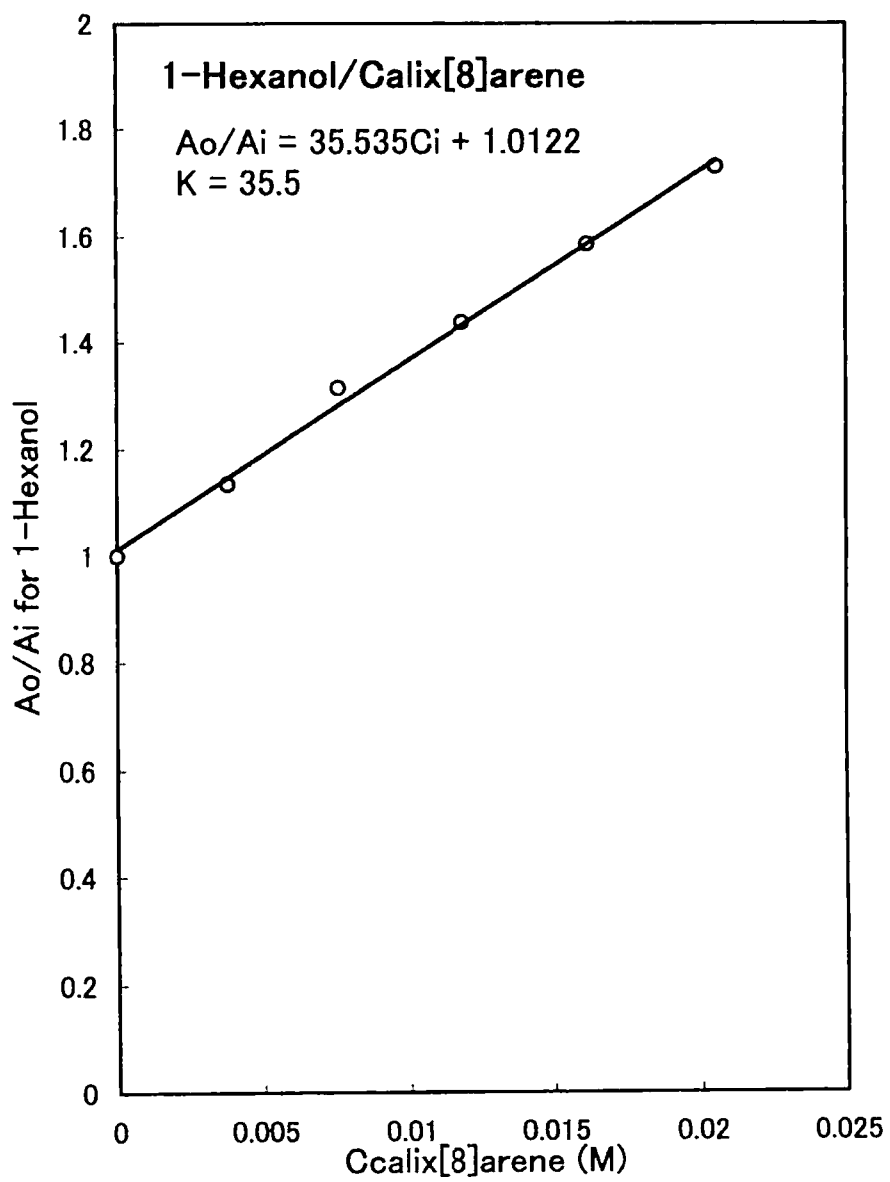


Fig. 3-9  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[8]arene}$

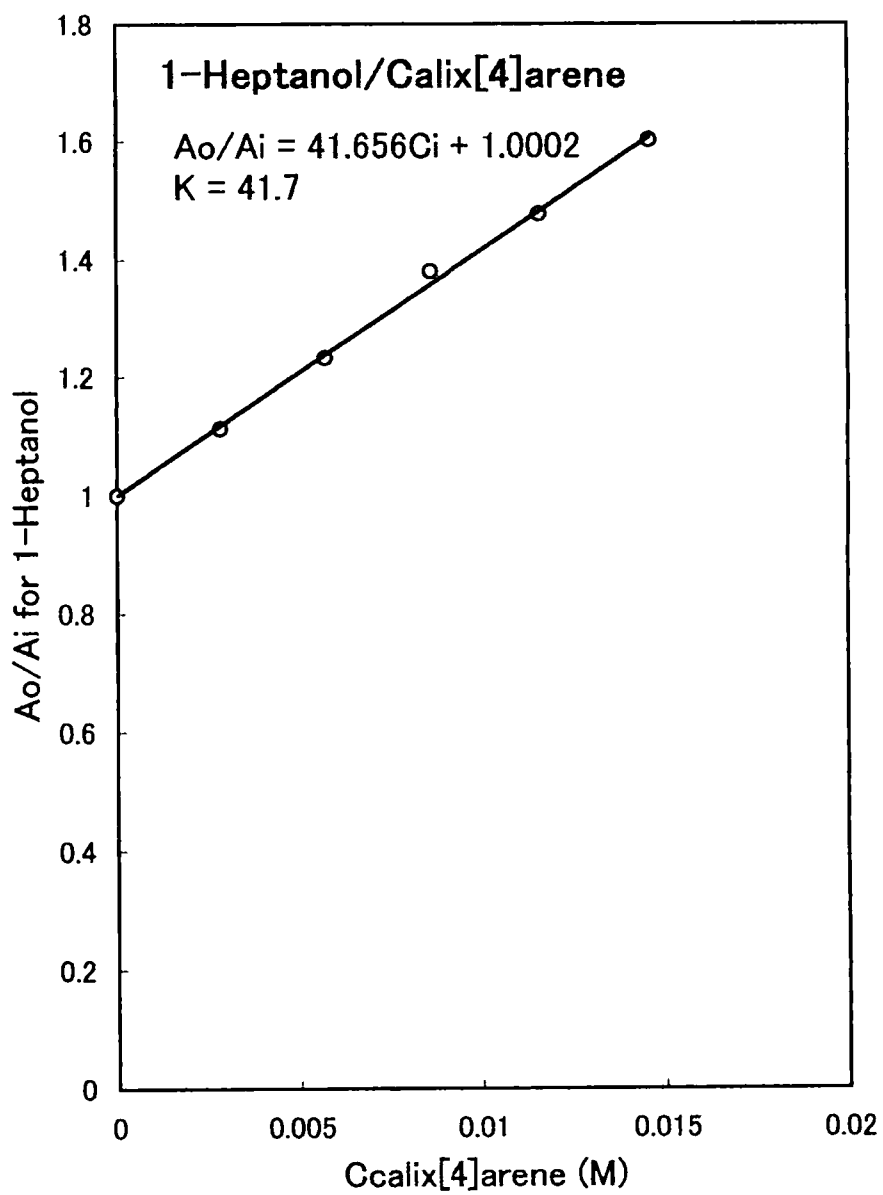


Fig. 3-10  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[4]arene}$

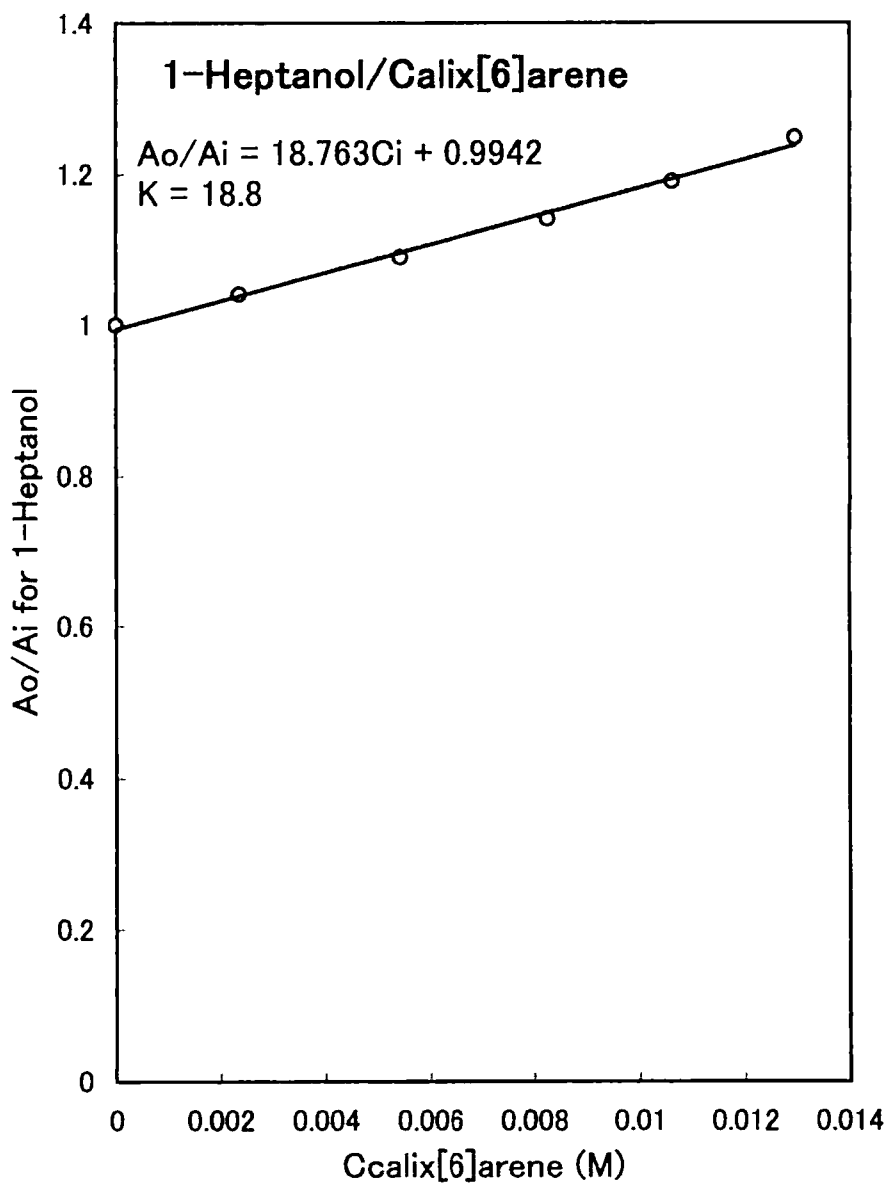


Fig. 3-11  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

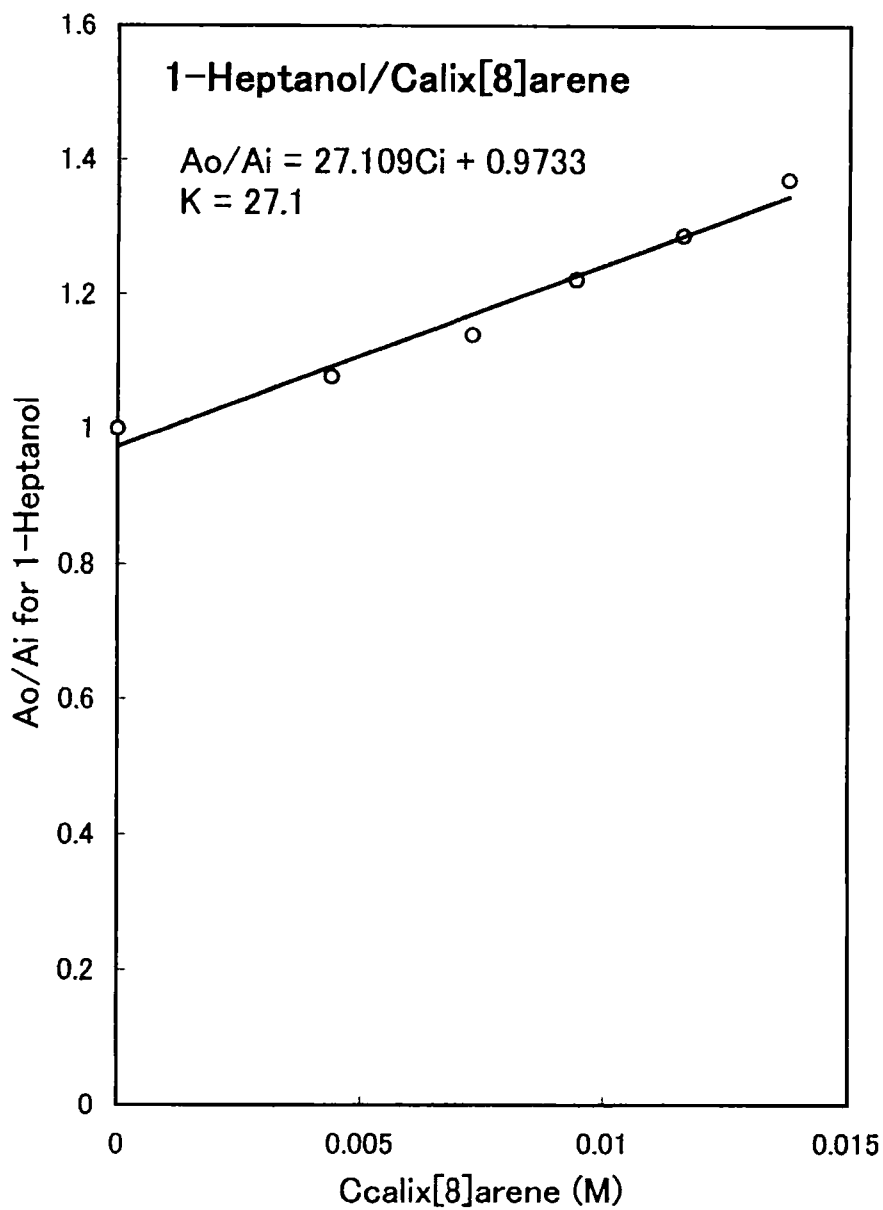


Fig. 3-12  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[8]arene}}$



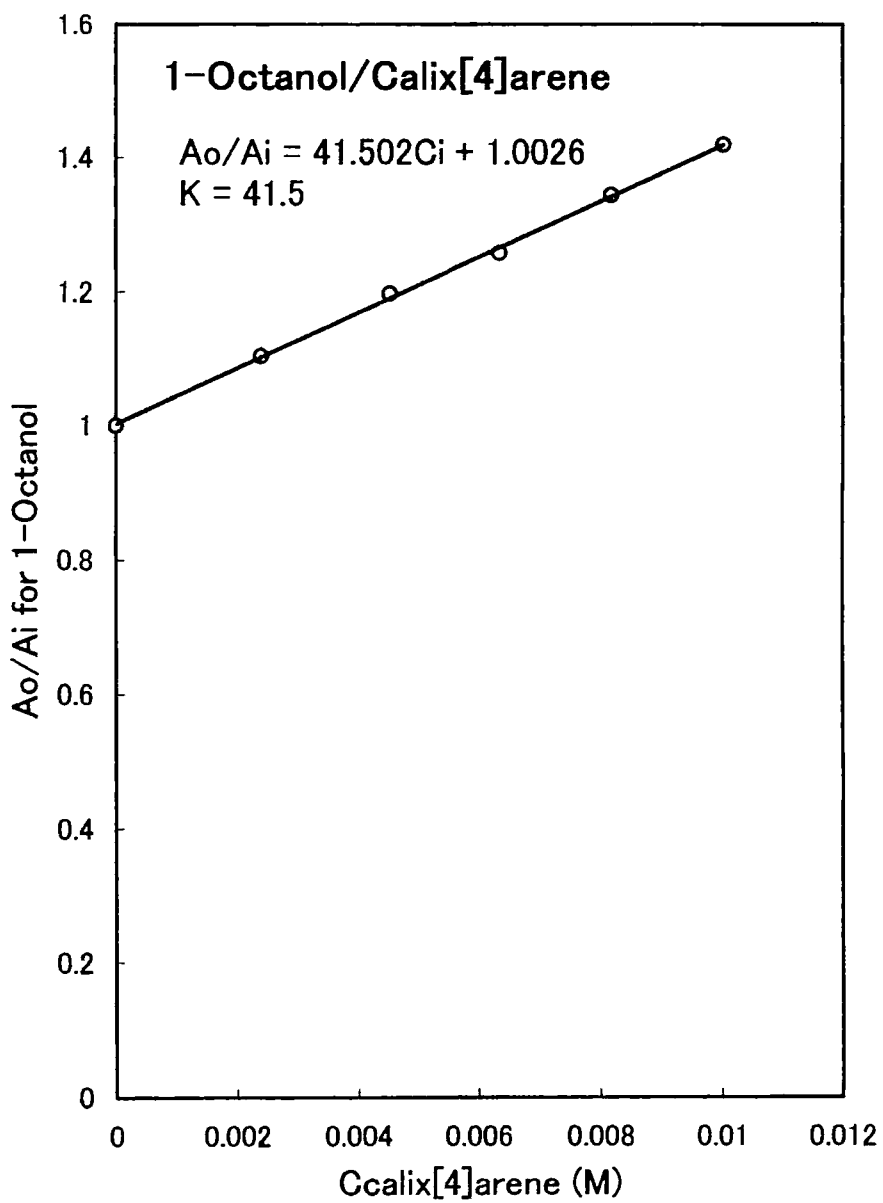


Fig. 3-13  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[4]arene}}$

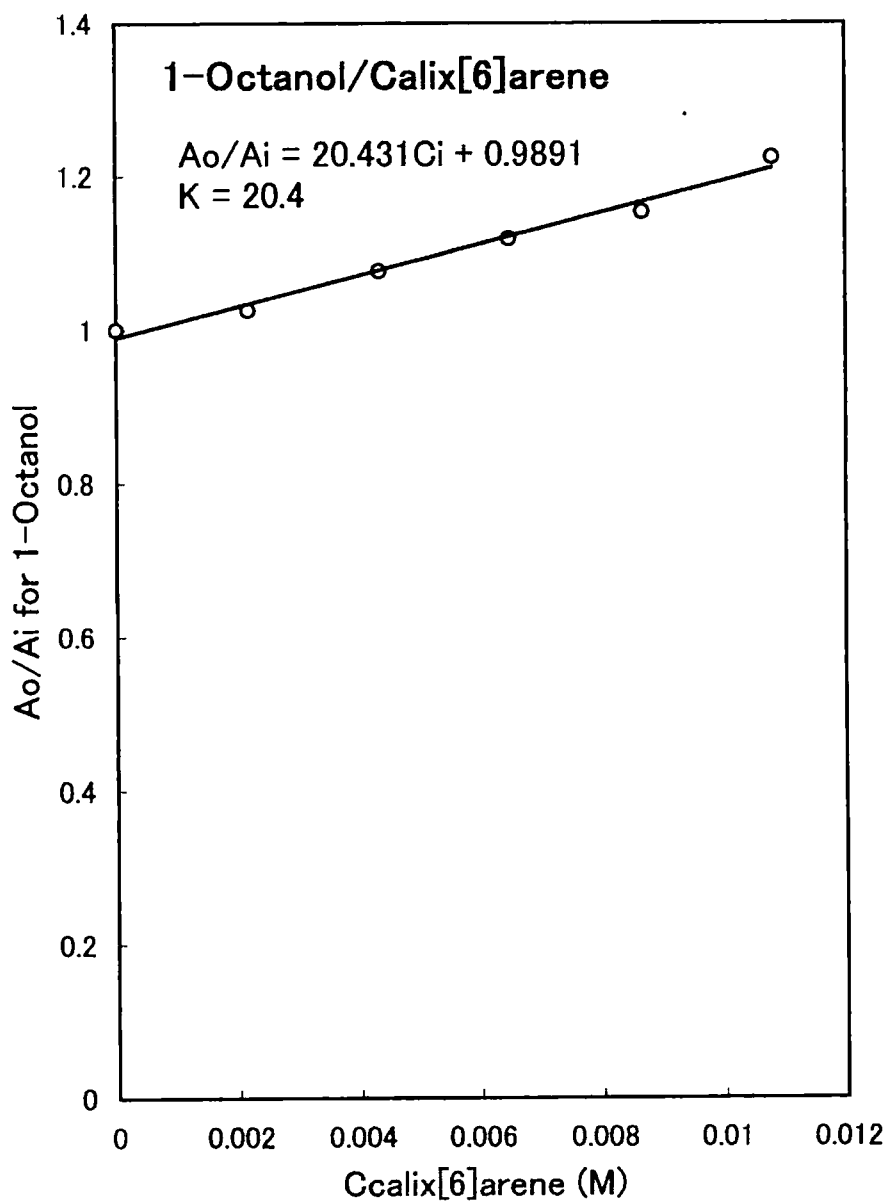


Fig. 3-14  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

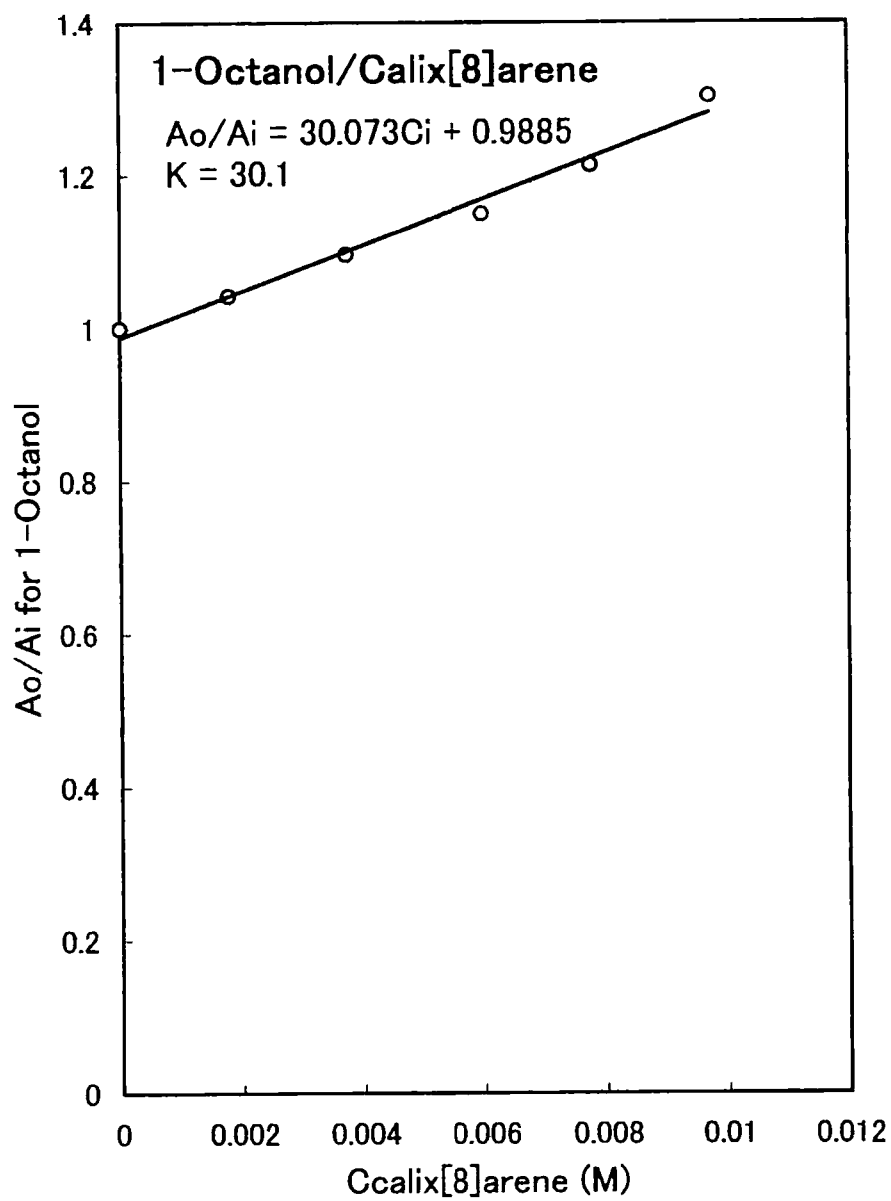


Fig. 3-15  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[8]arene}}$

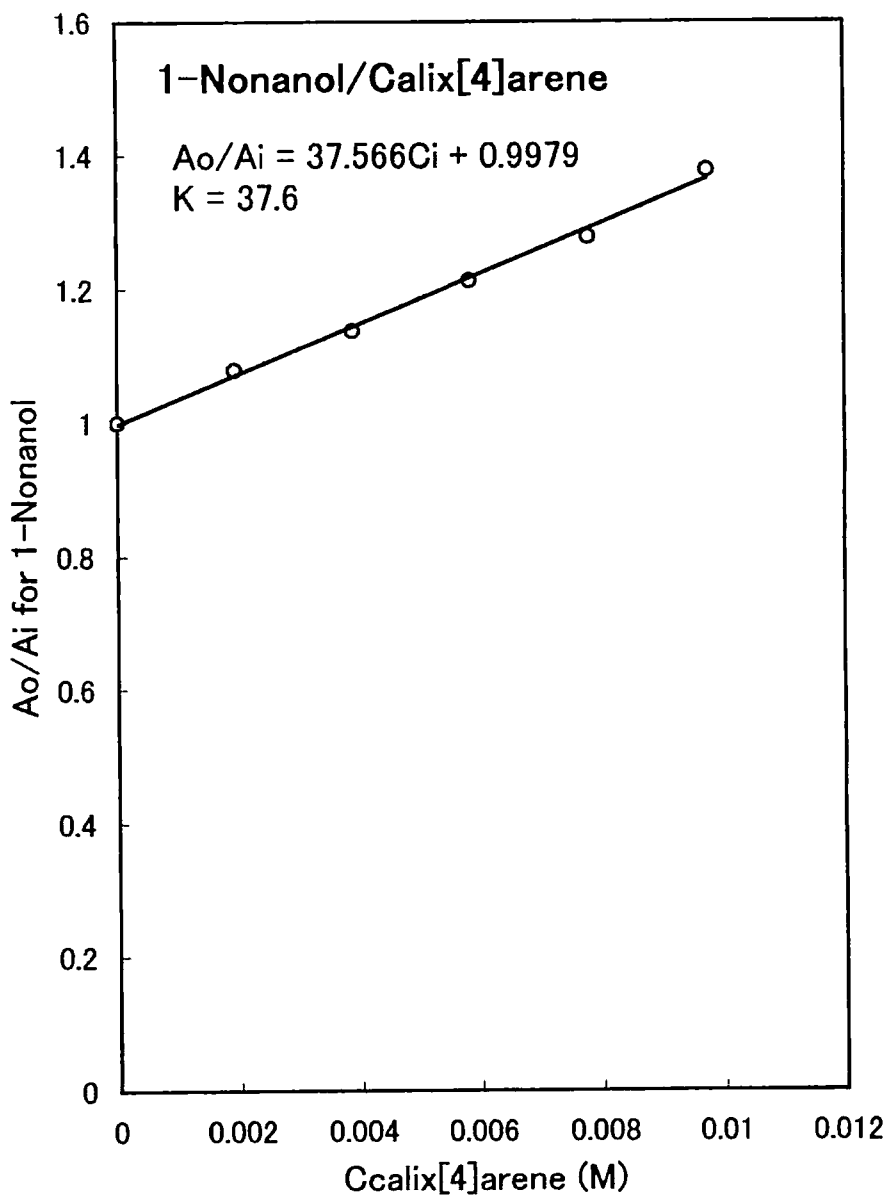


Fig. 3-16  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[4]arene}}$

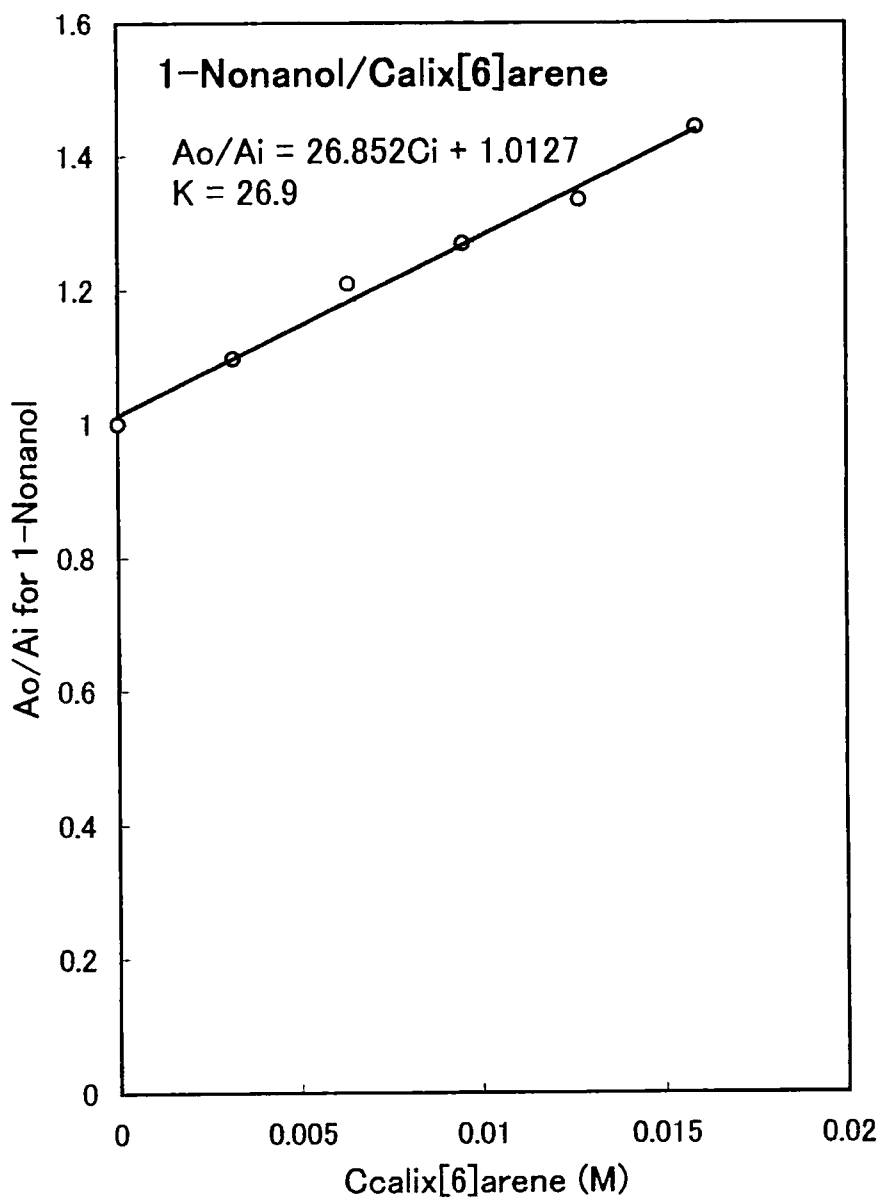


Fig. 3-17  $A_o/A_i$  vs.  $C_{\text{calix[6]arene}}$

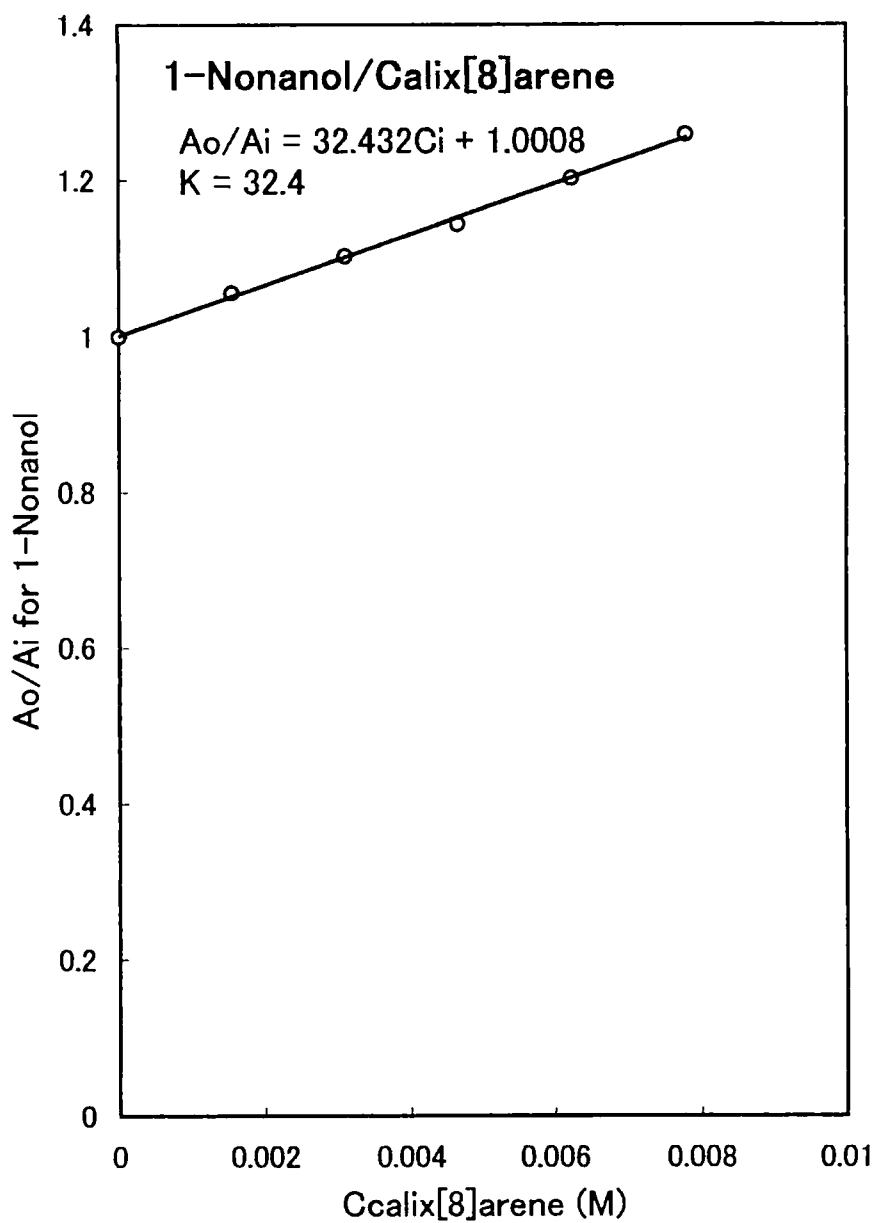


Fig. 3-18  $A_o/A_i$  vs.  $C_{calix[8]arene}$

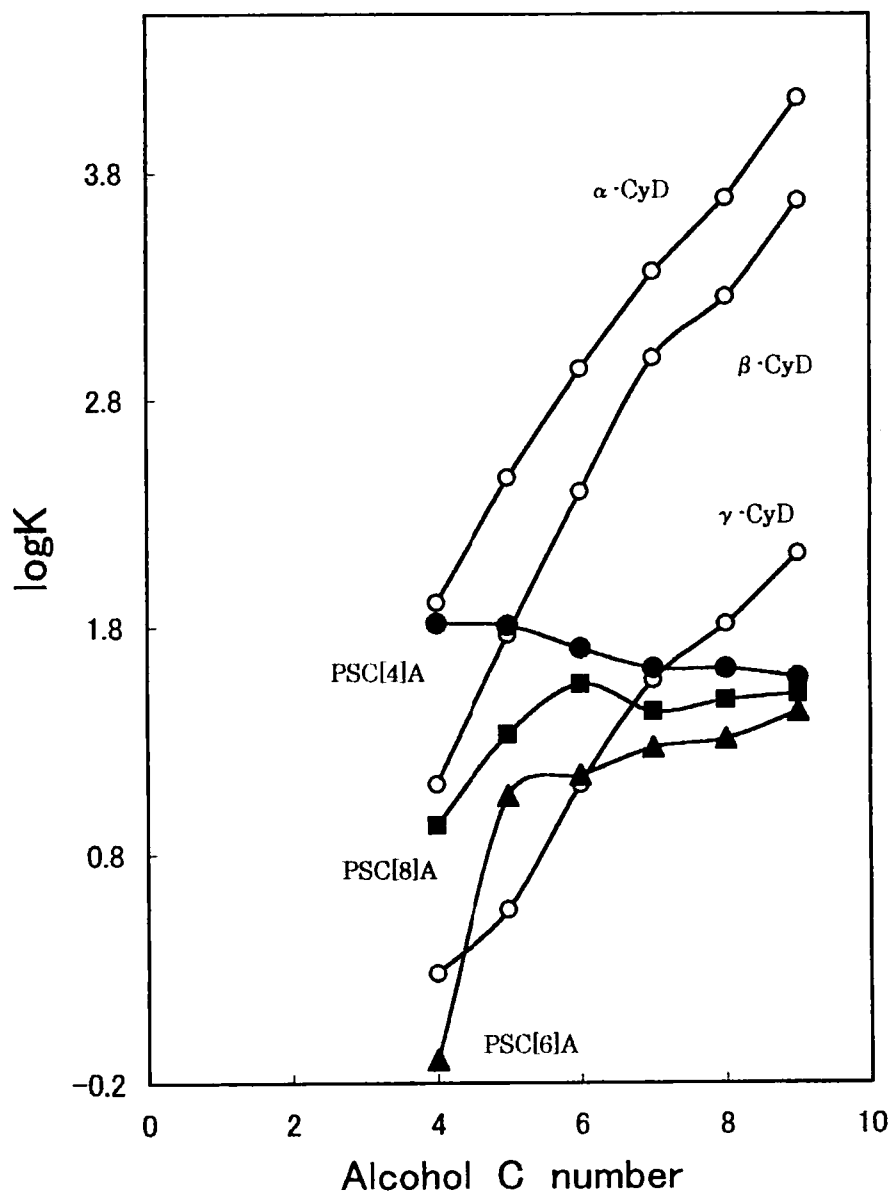
Table3-7. Alcohol-p-sulfonato calix[4, 6, 8]arenes association constant at 25°C

Alcohol (Guest)	Calixarene (Host)	Association constant $K / M^{-1}$	Log K
1-Butanol	[4]	66.1	1.82
	[6]	0.79	-0.10
	[8]	8.60	0.93
1-Pentanol	[4]	64.6	1.81
	[6]	11.5	1.06
	[8]	21.5	1.33
1-Hexanol	[4]	51.7	1.71
	[6]	14.0	1.15
	[8]	35.5	1.55
1-Heptanol	[4]	41.7	1.62
	[6]	18.8	1.27
	[8]	27.1	1.43
1-Octanol	[4]	41.5	1.62
	[6]	20.4	1.31
	[8]	30.1	1.48
1-Nonanol	[4]	37.6	1.58
	[6]	26.9	1.43
	[8]	32.4	1.51

Table3-8. Alcohol—CyD association constant at 25°C

Alcohol (Guest)	CyD (Host)	Association constant K /M <sup>-1</sup>	Log K
1-Butanol	$\alpha$ -CyD	82	1.91
	$\beta$ -CyD	13	1.11
	$\gamma$ -CyD	1.9	0.28
1-Pentanol	$\alpha$ -CyD	288	2.46
	$\beta$ -CyD	59	1.77
	$\gamma$ -CyD	3.6	0.56
1-Hexanol	$\alpha$ -CyD	871	2.94
	$\beta$ -CyD	249	2.40
	$\gamma$ -CyD	13	1.11
1-Heptanol	$\alpha$ -CyD	2354	3.37
	$\beta$ -CyD	980	2.99
	$\gamma$ -CyD	37	1.57
1-Octanol	$\alpha$ -CyD	4926	3.69
	$\beta$ -CyD	1826	3.26
	$\gamma$ -CyD	66	1.82
1-Nonanol	$\alpha$ -CyD	13424	4.13
	$\beta$ -CyD	4773	3.68
	$\gamma$ -CyD	135	2.13





**Fig. 3-19** Association constants as a function of alcohol Carbon number for CyD(open) and for PSCA(solid)

されるものと考えることができる。また、Calix[6]areneのスルホン基は極性を示すだけでなく、分子内の電荷移動によって正電荷をもつゲスト分子と静電相互作用を示すことが明らかになっている<sup>11)</sup>。水溶性カリックスアレーンの空洞の疎水性についてはまだ明確にされていない。それは、一部には、カリックスアレーンの場合、空洞自身ははっきりと定義されていないためである。この点で、シクロデキストリンとは大きな違いが認められる。カリックスアレーンは、複数のベンゼン環がメチレン基によって連結された環状物質であるが、シクロデキストリンと比べると、カリックスアレーン環の厚さはあまり大きくなく、空洞の深さも浅い。その上、シクロデキストリンの空洞は固定されていて、この意味では硬いが、カリックスアレーンの空洞はコンホメーション的に柔軟である。

最近の<sup>1</sup>H NMR 研究により、エタノールのアルキル残基は疎水性のCalix[4]arene空洞に入り、水酸基はバルク水分子中に突き出ていることが示されている<sup>10)</sup>。このNMRの研究結果が正しければ、他のn-アルコールにおいても、同様に、アルキル基がカリックスアレーンの空洞内部に存在し、-OH基は水溶液中に突き出ていると考えることができる。Table3-7から分かるように、n-アルコールとCalix[4]areneとの会合定数Kはほぼ同じ値を示す。即ち、アルキル鎖の長さはその化合物系の安定性にあまり影響を与えない。これは恐らくCalix[4]arene空洞が浅いことに起因するのであろう。

Calix[4]arene、Calix[6]arene、Calix[8]areneの空洞断面積の直径は $\alpha$ -CyD、 $\beta$ -CyD、 $\gamma$ -CyDのそれぞれ直径と比較して、ほぼ同じくらいである。空洞サイズに着目すると、n-アルコールの断面の内径(4.5Å)は、 $\alpha$ -CyDの空洞の大きさ5.7Åに近いので、 $\alpha$ -CyDとは最も安定な会合体を形成し、 $\beta$ -CyD(6.9Å)がそれに続き、 $\gamma$ -CyD(8.5Å)がもっとも小さな会合定数を示す<sup>5)</sup>。しかし、カリックスアレーンの場合、そのような会合定数と空洞内径との相関性は認められない。即ち、n-アルコールとCalix[8]arene(8.6Å)<sup>12)</sup>との会合定数Kは、同じn-アルコールとCalix[6]arene(7.6Å)<sup>3)</sup>のKよりずっと大きい。このような現象は恐らくカリックスアレーンの空洞が柔軟であることに起因していると考えられる。Shinkaiら<sup>8)</sup>が指摘しているように、環のサイズだけでなく、環の柔軟性はカリックスアレーンの包接錯体の形成において重要な役割を果たすと考えられる。また、彼らは正の電荷を帯びたゲスト分子を包接する際、スルホン酸の陰

イオンがゲストと静電相互作用をし、そのために、カリックスアレーンのコンホメーションがコーン（円錐）状になって、ゲスト分子を安定に包接することを提案している<sup>8)</sup>。しかし、本研究で対象としたゲストである n-アルコールに対しては、このような静電相互作用による安定化は期待できない。

テトラメチルアンモニウム陽イオンは Calix[4]arene と非常に安定な錯体を形成する ( $\log K = 4.6$ ) と報告されている<sup>13)</sup>。一方、この陽イオンは  $\alpha$ -CyD、 $\beta$ -CyD、 $\gamma$ -CyD とは、いかなる安定な錯体も形成しない<sup>14,15)</sup>。この例のように、同じ環状宿主物質であるシクロデキストリンとカリックスアレーンは、ゲスト包接の機構が全く異なると考えることができる。本研究で対象としたゲスト物質である非電解質 (n-アルコール) はシクロデキストリンとカリックスアレーンの会合メカニズムの相違を示す新しい例となりうるものである。

この研究では、環の大きさの異なる 3 種類のカリックスアレーンと C4~C9 のアルコール類について会合定数の大きさを世界で始めて決定することに成功した。その結果、カリックスアレーンはシクロデキストリンとは異なって、アルコール類と包接体を形成するが、しかしその包接が極めて弱く、アルキル鎖の長さがその会合系の安定性にあまり影響を与えないことが判明した。本研究で使われた方法は測定原理と操作が簡単で、測定所用時間が短い利点がある。

### 3. 4 結語

この研究によって、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで水溶液中のカリックスアレーンと n-アルコールとの会合定数を測定することができることが明らかになった。この研究では、環の大きさの異なる 3 種類の大環状宿主物質カリックスアレーンと C4~C9 のアルコール類について会合定数の大きさを世界で始めて決定することに成功した。その結果、カリックスアレーンはアルコール類と包接体を形成するが、その包接は極めて弱く、アルキル鎖の長さがその化合系の安定性にあまり影響を与えないことが判明した。

カリックスアレーンとシクロデキストリンは共に環状構造を有するオリゴ糖であり、さまざまな溶質をゲストとして環の内側に包接することが知られているが、本研究では、カリックスアレーンとシクロデキストリンのゲスト物質との会合に

おける相違が明らかになった。即ち、会合定数  $K$  の炭素数への依存性においてカリックスアレーンとシクロデキストリンはかなり異なることが分かった。両者のホスト-ゲスト会合メカニズム、及びホスト空洞サイズ（そして形）に相違があるのがその原因であると考えられる。シクロデキストリンでは、空洞内はかなりの疎水的環境であり、ゲスト分子とは主に疎水性相互作用で空洞内部に保持される。一方、カリックスアレーンは比較的極性の環境にあり、ゲスト分子と静電相互作用を示す。カリックスアレーンは、複数のベンゼン環がメチレン基によって連結された環状物質である。シクロデキストリンに比べて、カリックスアレーン環の厚さはあまり大きくなく、空洞の深さも浅い。その上、シクロデキストリンの空洞は構造的に硬いが、カリックスアレーンの空洞はコンホメーション的に柔軟である。

Table3-7 から分かるように、 $n$ -アルコールと Calix[4]arene との会合定数  $K$  はほぼ同じである。即ち、アルキル鎖の長さはその化合物系の安定性にあまり影響を与えない。これは恐らく浅い Calix[4]arene 空洞の柔軟性が原因であろう。また、第2章から分かるように、 $n$ -アルコールと  $\beta$ -CyD とは  $\gamma$ -CyD よりもっと安定な錯体を形成する。しかし、カリックスアレーンの場合はそうでもない。 $n$ -アルコールと Calix[8]arene との会合定数  $K$  は対応した  $n$ -アルコールと Calix[6]arene の  $K$  よりずっと大きい。この現象は恐らくカリックスアレーンの空洞が柔軟であるため起きると思われる。環のサイズだけでなく、環の柔軟性はカリックスアレーンの錯体の形成において重要な役割を果たすと考えられる。

本研究ではヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて、基本的な物質である  $n$ -アルコールをゲストとして、カリックスアレーンとシクロデキストリンとの会合定数  $K$  を測定し、それら会合系の特徴を明らかにするのが目的である。この種のホスト-ゲスト包接機構の解明は、環境中での汚染物質の無害化とも関係し、環境化学の分野に重要な役割を果たし、また、基礎理論の研究でも意義深い。

本研究で使われた方法は測定原理と操作が簡単で、測定所要時間が短い利点がある。

## 参考文献

- 1) D. Shohat and E. Grushka, *Anal. Chem.*, **66**, 747(1994).
- 2) M. Nishida, D. Ishii, I. Yoshida, and S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2131 (1997).
- 3) J. H. Park, Y. K. Lee, N. Y. Cheng, and M. D. Jang, *Chromatographia*, **37**, 221(1993).
- 4) Y. K. Lee, Y. K. Ryu, J. W. Ryu, B. E. Kim, and J. H. Park, *Chromatographia*, **46**, 507(1997).
- 5) 第2章、第3節。
- 6) K. Hayase and S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 83(1977).
- 7) C. H. Spink and S. Colgan, *J. Phys. Chem.*, **87**, 888(1983).
- 8) S. Shinkai, K. Araki, T. Matsuda, and O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3856(1989).
- 9) J.-S. Wu, K. Toda, A. Tanaka, and I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1615 (1998).
- 10) G. Arena, A. Casnati, A. Contino, D. Sciotto, and R. Ungaro, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4685(1997).
- 11) S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, and O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2409(1986).
- 12) T. Suzuki, K. Nakashima, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1994**, 699.
- 13) G. Arena, A. Casnati, A. Contino, F. G. Gulino, D. Sciotto, and R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 2000, 419.
- 14) I. Sanemasa, M. Fujiki, and T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2663(1988).
- 15) K. Miyajima, M. Sawada, T. Ueda, and M. Nakagaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, 527.

## 第4章 イオン交換樹脂に対するアルカン類の捕捉能

### 4. 1 緒論

#### 4. 1. 1 イオン交換樹脂について

イオン交換樹脂は、スチレンに橋架け剤としてジビニルベンゼンを共重合させた3次元網目構造を持つ高分子量物質(目的に応じては、アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、ビニルピリジン等を単量体とする)で、共有結合によってイオン交換基(イオン交換官能基)が保持された形となっている。樹脂の骨格自体は疎水性であるが、イオン交換基の存在によって樹脂は親水性となる。イオン交換基の種類によって、陽イオン交換樹脂(陽イオンを交換可能)、陰イオン交換樹脂(陰イオンを交換可能)及び、両性イオン交換樹脂(酸性で陰イオンを交換、アルカリ性で陽イオンを交換、中間では両方のイオンを交換可能)となる。一般的な交換基としては、陽イオン交換樹脂では、 $-\text{SO}_3\text{H}$ (強酸性基)、 $-\text{COOH}$ (弱酸性基)、陰イオン交換樹脂では、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ (強塩基性基)、 $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$ (弱塩基性基)がある。網目構造の架橋度は、橋架け剤であるジビニルベンゼン(その他の橋架け剤としては、トリビニルベンゼン<sup>1)</sup>、トリメチロールプロパントリメタクリル酸エステル<sup>2)</sup>、ヘキサメチレンジメタクリルアミド<sup>3)</sup>などが存在)の割合を変えることによって調節することができ、架橋度が大きい樹脂ほど目の詰まった細かい網目構造を持つことになる。色は白色、黄色、橙色、赤褐色、褐色、黒色などがあり、半透明または不透明である。外形は不定形粒状または粒状であり、あまり固くはない。粒子の大きさも様々であるが、これは、イオン交換速度、圧損失、樹脂の膨張性に関係があり、粒子が小さいとこれらの値が大となる。見かけの比重は0.6~0.9g/mlであるが、水によって膨潤したものの真比重は1.2~1.4で、水分含有率は交換イオン形によって異なるが、約30~50%である。また、空隙率は35~50%となっている。用途としては、水の軟化、脱塩、放射性廃液処理、製塩、金属の回収・精製、希土類元素の分離<sup>4)</sup>などに広く利用されている。イオン交換樹脂の構造を Fig.1-3 に示した。

#### 4. 1. 2 溶解度

疎水性溶質の水に対する溶解現象は、基本的な物性であり、物理化学のみならず環境化学など様々な分野に関連しており、古くから多くの研究が行われてきている。例えば、水中の有毒物質を制御し、低減させる方策を講ずる上で、また、天然の水系をモデル化したり、毒物混入の過程の実験的解明や有害物質の分析方法を開発する上でも、溶解度に関する情報は重要である。生物学の分野では、炭化水素の水溶液中の挙動に関する知識は、生体高分子の配向に及ぼす水和の影響を理解する上で重要である。化学の分野では、溶解度のデータは炭化水素の水溶液中での挙動をモデル化して検証するのに必要である。

従来、疎水性溶質の飽和水溶液は、いわゆる分配 (Shake-flask) 法によって調製されてきた。即ち、溶媒である水に過剰量の溶質を直接添加し、長時間 (24 時間) 機械的に攪拌し、その後、長時間静置し、過剰量の溶質相を分離する。この方法は汎用性があり、しかも、特別な装置を要さないという利点があるが、その反面、飽和水溶液の調製に長時間を要し、過剰量の溶質相を完全に分離するのが技術的に難しいという欠点がある。攪拌によって、溶質相は微小油滴、あるいは微小粉末となって水溶液中に混入する。溶質濃度を測定しようとする水溶液試料中に、これらの溶質相の極一部でも混入していると、溶質濃度を過大評価することになる。ろ過あるいは遠心分離によって溶質相を取り除くことは可能であるが、一定の温度に保った状態でこのような操作を実施するのは難しく、また、これらの操作中に溶解している溶質の一部がろ過材、あるいは遠沈管に吸着したり、水相から気相中に揮発して失われる可能性がある。特に、難水溶性溶質の場合、溶質濃度が極めて低いため、吸着による溶質の減少量が無視できなくなる。また、有機物質の中には、常温で揮発性を有するものが少なくないので、飽和水溶液の取り扱いには十分な注意が必要である。過剰の溶質相を分離する最も簡単で信頼性のある手法は、溶質で飽和された水相を長時間 (ときとしては数日) 静置することである。しかしなら、上澄み液中にコロイド状、あるいは数分子凝集した溶質の集合体が全く存在していないことを確認することは不可能である。

当研究室では、液体あるいは固体の溶質そのものを用いる代わりに、一定温度で溶質相と平衡状態にある気相 (溶質蒸気) を水溶液中に通気・循環することによ

って飽和水溶液を調製する“溶質蒸気循環法”という方法<sup>5,6)</sup>を開発し、金属水銀、<sup>5)</sup>ベンゼン及びアルキルベンゼン<sup>6)</sup>、ヨウ素<sup>7)</sup>、多環芳香族炭化水素<sup>8)</sup>に適用し、この方法の妥当性を実証した。溶質蒸気循環法の利点は以下のとおりである：

- ① 比較的短時間で飽和水溶液が調製できる
- ② 微小溶質相の混入の恐れがない
- ③ 過剰量の溶質相を分離する必要がない
- ④ 水相の温度を一定に保ちつつ、溶質相の温度を水相温度まで変化させ(溶質蒸気圧を変える)、溶質で飽和された水溶液を調製することが可能である。

これまでに、溶質蒸気循環法は揮発性溶質の飽和水溶液を調製するのに応用されてきた<sup>5~9)</sup>。その結果、これらの溶質の平衡溶解度は水温一定下で、溶質蒸気圧に対して直線的に増加することが分かった。即ち、これらの溶質の溶解度はヘンリー則に従う。

#### 4. 1. 3 本研究内容

スチレンージビニルベンゼン共重合体を骨格とし、それに親水性の交換基を導入したイオン交換樹脂は、水溶液中で種々の電解質を交換吸着することから、分析化学を初め様々な化学の分野で広く用いられている。一方、イオン交換樹脂は、骨格それ自体が疎水性であることから、水溶液中で疎水性の非電解質が樹脂に吸着あるいは分配されることが予想されるが、そのことを定量的に調べた研究は現在までに行われていない。そこで、本研究では、溶質蒸気循環法を用いて有機非電解質（アルカン）の飽和水溶液を調製し、それらが水溶液中でどの程度イオン交換樹脂に捕捉されるかを定量的に評価し、捕捉量が溶質及び樹脂のどのような物性に関係しているかを明らかにすることを目的としている。さらに、これらの捕捉機構についても考察したい。

樹脂に対する電解質の捕捉が吸着機構で起こることは明らかになっているが、非電解質の場合、分配機構で捕捉される可能性もある。従って、捕捉機構の解明は重要である。捕捉機構の解明は、イオン交換樹脂が環境汚染物質を水環境で捕捉しうるかどうかを予測する上で不可欠なものである。環境汚染物質は多種多様であり、それらが一様にイオン交換樹脂に捕捉されるかどうか、また、捕捉され



るためには、どのような物理的・化学的条件を備えていなければならないかを考察する上で、捕捉機構の解明は重要である。機構の解明は、多種多様な環境汚染物質をそれらの物性に依じて効果的に捕捉するための樹脂を開発するための指針ともなる。

## 4. 2 実験

### 4. 2. 1 試薬と装置

#### イオン交換樹脂

陽イオン交換樹脂(Dowex 50w×4, ×8) (100-200mesh)

陰イオン交換樹脂(Dowex 1×4, ×8) (100-200mesh)

#### アルカン (溶質)

ペンタン：関東化学株式会社 鹿特級

ヘキサン：和光純薬工業株式会社 試薬特級

2,2-ジメチルブタン：和光純薬工業株式会社 和光一級

ヘプタン：和光純薬工業株式会社 試薬特級

2,3-ジメチルペンタン：和光純薬工業株式会社 試薬特級

オクタン：和光純薬工業株式会社 試薬特級

ノナン：和光純薬工業株式会社 試薬特級

#### 溶媒

シクロヘキサン (抽出用)：和光純薬工業株式会社 試薬特級

シクロヘプタン (抽出用)：和光純薬工業株式会社 和光特級

m-キシレン：和光純薬工業株式会社 和光特級

o-キシレン：和光純薬工業株式会社 和光特級

#### コンディショニング用試薬

塩酸：和光純薬工業株式会社 試薬特級

水酸化ナトリウム：和光純薬工業株式会社 試薬特級

GC—14B Gas Chromatograph、FID Detector、C—R4A Chromatopac：島津製作所

DB—WAX Column

## 4. 2. 2 実験操作

### 4. 2. 2. 1 樹脂のコンディショニング

市販されている樹脂の交換基は安定な塩の型になっているのが普通である。そのため、本研究で利用する際には、交換基が、陽イオン交換樹脂に対しては遊離酸型、陰イオン交換樹脂に対しては遊離塩型になるようにコンディショニングを行った。その手順は以下のとおりである。

#### 4. 2. 2. 1. 1 予備処理：

①イオン交換樹脂を約 10 倍容の水に懸濁し、マグネチックスターラーで約 20 分間かき混ぜる。30 分間静置し、上澄み液中の微粒子をデカンテーション法によって取り除く。上澄み液に微粒子がなくなるまでこの操作を繰り返す。また、未使用の交換樹脂では、製造過程で混入した低分子量の有機物や無機物がコンディショニング中に溶け出し、そのため、上澄み液が黄色を呈することがあるから、無色になるまで水洗する。

②内径約 1.5cm、長さ約 25cm 程度のガラス製カラムを用意する。カラムの底にはガラスウールを詰め（ガラスウールはあらかじめ希塩酸と水でよく洗って、アルカリがあまり溶出しないようにしておく）、一端を平らにしたガラス棒で軽く押して平にし、約 1cm の層を作る。コックを開いて水を放流し、ガラス繊維の短い物を流し去り、再び水を入れて放流することを数回、繰り返したのち、最終的に水をカラムの数 cm の高さになるように残す。

③次に、樹脂を水と共にカラムに流し込み、適当の高さとし、水の高さが樹脂柱よりも約 1cm 上を保つように、かつ気泡が入らないように連続して静かに

水を加える。樹脂がカラム中に均一に詰まっていること、気泡が入っていないことに特に注意する。もし、樹脂層中に気泡が認められるときは、細長いガラス棒で、ゆるやかにかきまぜて浮き上らせる。この操作で気泡を追い出すことができなければ、樹脂を詰め直す。

#### 4. 2. 2. 1. 2 コンディショニング(Conditioning) :

##### 陽イオン交換樹脂 (Dowex 50w)

- ・樹脂相の 20~30 倍容の 2~4MHCl をゆっくりと(1ml/min)カラムに流す。その後で、純水を注いで、酸が完全になくなるまでカラムを洗浄する。
- ・次に樹脂相の 10 倍容の 2MNaCl を流し、その後で、純水を十分流して洗浄する。
- ・この操作を 3 回繰り返す。
- ・さらに 2~4 MHCl を流し、純水で酸が完全になくなるまで洗浄する。
- ・風乾した後、電気乾燥機中に放置して 60℃で乾燥させる。

この操作で樹脂は H<sup>+</sup>型になる。

##### 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1)

- ・まず 2~4MHCl で処理し、Fe<sup>3+</sup>などの不純物を溶かし去ったのち、水洗する。
- ・次に約 20 倍量の 1MNaOH を流す。純水で塩基が完全になくなるまで洗浄する。
- ・風乾した後、電気乾燥機中に放置して 60℃で乾燥させる。

この操作で樹脂は OH<sup>-</sup>型になる。

#### 4. 2. 2. 2 イオン交換樹脂に対するアルカンの捕捉量の測定

樹脂は溶質蒸気循環法<sup>5)</sup>によって溶質で飽和させた。2 個の外殻付き分液漏斗を、バイトンダイアフラム付空気ポンプを組み込んでテフロンおよびガラス管で連結し、閉じられた系とした。このようにして製作した装置を Fig.4-1 に示す。一方の分液漏斗 (A) に水を入れ、その中に樹脂担体 (2g) を分散させた。他方の分液漏斗 (B) にアルカン溶質を入れた。溶質相と平衡にある溶質蒸気を空気ポンプで (A) に通気し、閉じられた系内で溶質蒸気を循環させた。樹脂が飽和に達するまで通気

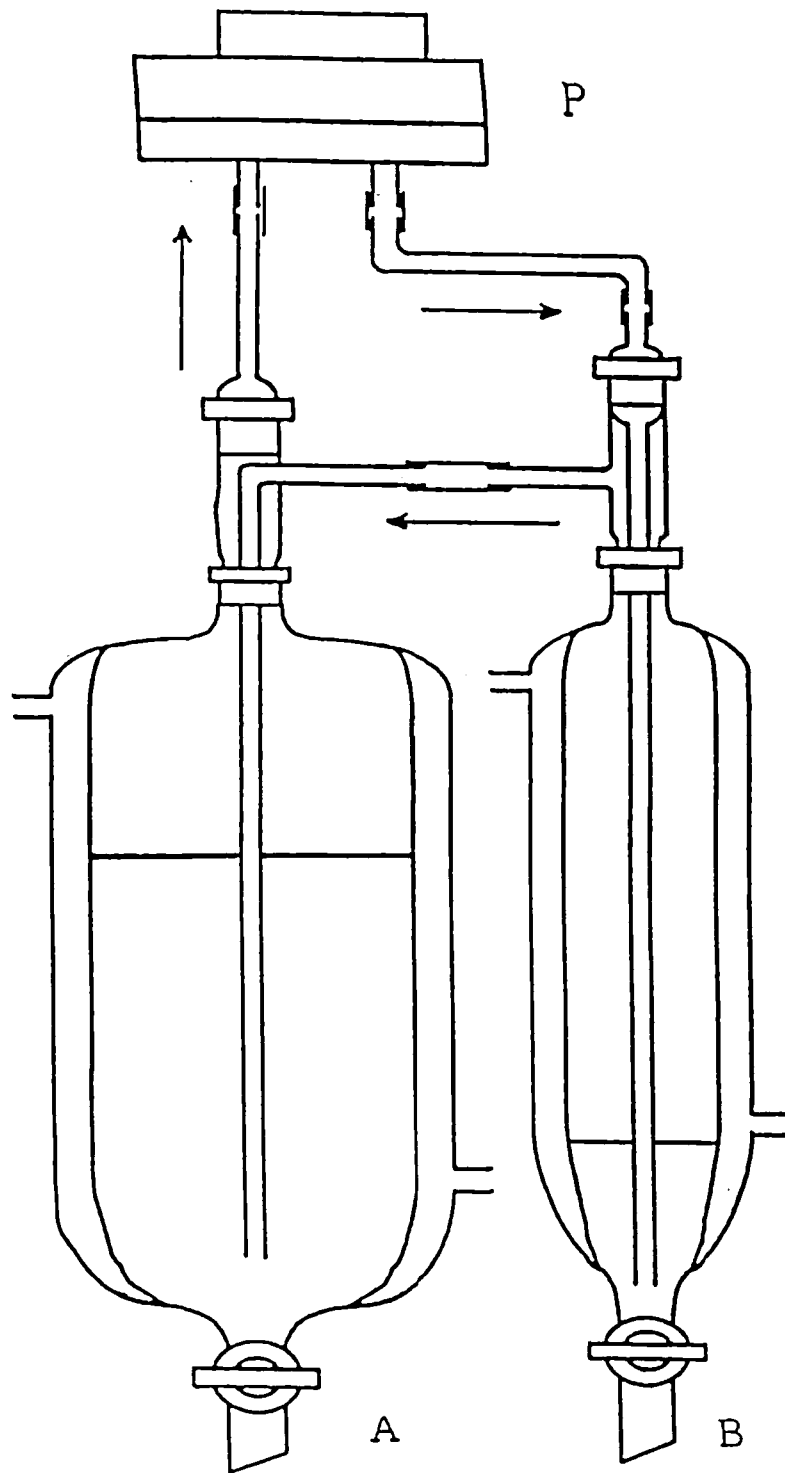


Fig.4-1 Device used to prepare saturated solution by vapor-circulation method

を行った。この実験に用いた溶質はどれも一時間で飽和水溶液に達した。その後、分液漏斗 (A) から樹脂と上澄み液を試験管に取り、遠心分離した。ピペットで上澄み液を除去し、さらに水 5 滴を加え、内部標準として m-キシレンを加えたシクロヘキサン 3ml (ヘプタンと 2,3-ジメチルペンタンにおいては、内部標準として o-キシレンを加えたシクロオクタン 2ml) を試験管に入れ、樹脂に捕捉された溶質を抽出した。再び遠心分離し、抽出相をガスクロマトグラフィー (島津製作所ガスクロマトグラフ GC-14B) で測定した。その後、それぞれの抽出に使用した、試験管中に残っている樹脂を、ガラスフィルター (1 G4) で吸引ろ過して捕集し、電気乾燥機 (60℃) で一晩乾燥させ、さらにデシケータの中に入れ、重量が恒重になるまで放置し、乾燥させた樹脂の重量を測定し、単位重量あたりの樹脂に捕捉されている溶質量を求めた。分液漏斗 (A) の温度は 25℃とし、分液漏斗 (B) は 25、20、15℃のそれぞれの温度に設定した。

#### 4. 2. 2. 3 検量線の作成

溶質の一定量を精秤し、それを内部標準として m-キシレンを加えたシクロヘキサン(ヘプタンと 2,3-ジメチルペンタンに対しては、内部標準として o-キシレンを加えたシクロオクタン)で希釈して既知濃度の溶質標準溶液を調製した。さらに、この溶液をそれぞれ 10.0、20.0、30.0、40.0、50.0ml を取り、シクロヘキサン(m-キシレン含む)又はシクロオクタン(o-キシレン含む)で 50ml まで希釈し、検量線の作成に使用した。検量線はガスクロマトグラフィーで測定して、作製した。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 捕捉能に影響を及ぼす因子

##### 4. 3. 1. 1 蒸気圧の算出

本研究において、溶質の蒸気圧は文献値をもとに、次式により溶質相の温度より算出した。

ペンタン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.85221 - 1064.630 / (232.000 + t)$$

ヘキサン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.97776 - 1171.530 / (224.366 + t)$$

2,2-ジメチルブタン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.75843 - 1081.176 / (229.343 + t)$$

ヘプタン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.90240 - 1268.115 / (216.900 + t)$$

2,3-ジメチルペンタン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.85382 - 1238.017 / (221.823 + t)$$

オクタン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.92377 - 1355.126 / (209.517 + t)$$

ノナン<sup>10)</sup>

$$\log P = 6.93513 - 1428.811 / (201.619 + t)$$

ここで、Pは溶質の蒸気圧（単位 mmHg、1mmHg=133.322Pa）、tは溶質相の温度（単位：℃）である。

本研究では、樹脂を分散させている水相を 25℃一定に保ち、溶質相の温度を変化させ（即ち、溶質の蒸気圧を変化させ）て、樹脂 1g 当たり捕捉されている溶質量を測定した。得られた樹脂に対する溶質の捕捉量の値を Table4-1～Table4-7 に示した。横軸に溶質蒸気圧、縦軸に樹脂に捕捉された溶質量をとってプロットすると、捕捉量が溶質蒸気圧に直線的に比例していることが分かる（Fig4-2～Fig4-8）。

溶質の蒸気圧と水溶解度との関係について最も基本的な理論の一つはヘンリー則である。水溶液中で単分子として存在する非電解質の水溶解度はヘンリー則に従うと考えられる。ヘンリー則は次式で与えられる。

$$P = K_H \cdot X$$

ここで、Pは気相中の溶質の蒸気圧（分圧）、 $K_H$ はヘンリー係数、Xは水溶液中での溶質のモル分率（平衡溶解度）である。（ここで用いた“平衡溶解度”という言葉は、水相の温度と溶質相のそれが違うときに得られる水溶解度を表す。両者の温度が等しい

Table4-1 Amount of Pentane Captured by Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>4</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	4.644	51.55
			51.74
			53.01
	20.0	5.654	63.82
			64.74
			64.00
	25.0	6.833	78.45
			78.63
			78.57
Dowex 50w × 8	15.0	4.644	36.90
			36.42
			37.70
	20.0	5.654	44.29
			46.03
			45.38
	25.0	6.833	54.95
			55.10
			56.70
Dowex 1 × 4	15.0	4.644	74.06
			76.78
			77.67
	20.0	5.654	90.50
			91.83
			88.90
	25.0	6.833	110.2
			113.1
			112.5
Dowex 1 × 8	15.0	4.644	236.9
			247.8
			227.1
	20.0	5.654	288.1
			296.3
			307.4
	25.0	6.833	374.6
			355.7
			368.3

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

Table4-2 Amount of Hexane Captured by Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a</sup> /10 <sup>4</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	1.616	19.13
			17.83
			18.56
	20.0	2.035	22.77
			24.18
			23.00
	25.0	2.539	29.50
			28.96
			29.12
Dowex 50w × 8	15.0	1.616	13.75
			13.24
			12.22
	20.0	2.035	16.76
			16.64
			17.69
	25.0	2.539	21.56
			21.72
			20.68
Dowex 1 × 4	15.0	1.616	31.47
			31.24
			31.60
	20.0	2.035	38.83
			40.27
			38.07
	25.0	2.539	50.21
			49.50
			48.02
Dowex 1 × 8	15.0	1.616	67.51
			67.27
			64.67
	20.0	2.035	83.19
			84.13
			83.07
	25.0	2.539	101.12
			102.33
			103.60

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.



Table4-3 Amount of 2,2-Dimethylbutane Captured by Ion Exchange Resin in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>4</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	2.850	20.4
			20.3
			20.1
	20.0	3.497	25.2
			25.1
			24.9
	25.0	4.094	30.1
			29.3
			29.1
Dowex 50w × 8	15.0	2.850	12.7
			12.6
			12.5
	20.0	3.497	15.8
			15.5
			15.3
	25.0	4.094	18.6
			18.0
			17.5
Dowex 1 × 4	15.0	2.850	33.6
			33.6
			33.5
	20.0	3.497	41.6
			39.8
			43.6
	25.0	4.094	47.9
			48.4
			49.4
Dowex 1 × 8	15.0	2.850	45.9
			45.5
			44.5
	20.0	3.497	57.9
			57.0
			56.6
	25.0	4.094	67.2
			67.1
			65.7

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

Table4-4 Amount of Heptane Captured by Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>3</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	3.622	8.586
			8.902
			8.995
	20.0	4.724	12.23
			11.68
			11.87
	25.0	6.095	15.15
			15.36
			15.52
Dowex 50w × 8	15.0	3.622	8.448
			8.627
			8.386
	20.0	4.724	10.58
			10.68
			10.82
	25.0	6.095	14.23
			14.45
			13.76
Dowex 1 × 4	15.0	3.622	18.59
			19.45
			19.03
	20.0	4.724	25.63
			25.44
			25.09
	25.0	6.095	32.31
			33.15
			34.38
Dowex 1 × 8	15.0	3.622	26.79
			25.34
			25.52
	20.0	4.724	33.21
			32.93
			34.63
	25.0	6.095	44.05
			43.85
			44.98

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

Table4-5 Amount of 2,3-Dimethylpentane Captured by Ion Exchange Resin in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>3</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	5.638	12.3
			12.2
			12.4
	20.0	7.231	15.7
			15.4
			15.5
	25.0	8.760	18.9
			19.5
			18.7
Dowex 50w × 8	15.0	5.638	7.75
			7.41
			8.90
	20.0	7.231	8.85
			9.03
			10.8
	25.0	8.760	11.4
			10.8
			10.8
Dowex 1 × 4	15.0	5.638	21.2
			21.3
			21.0
	20.0	7.231	26.7
			26.9
			27.4
	25.0	8.760	33.1
			32.5
			32.8
Dowex 1 × 8	15.0	5.638	21.8
			22.8
			23.3
	20.0	7.231	29.3
			28.5
			29.3
	25.0	8.760	34.9
			34.9
			34.9

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

Table4-6 Amount of Octane Captured by Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>3</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	1.030	2.942
			2.661
			2.765
	20.0	1.395	3.618
			3.895
			3.722
	25.0	1.863	5.012
			5.289
			5.393
Dowex 50w × 8	15.0	1.030	1.946
			1.788
			1.834
	20.0	1.395	2.581
			2.683
			2.477
	25.0	1.863	3.342
			3.278
			3.436
Dowex 1 × 4	15.0	1.030	5.189
			5.243
			5.326
	20.0	1.395	6.570
			6.562
			6.906
	25.0	1.863	9.285
			9.585
			9.106
Dowex 1 × 8	15.0	1.030	4.848
			4.870
			4.959
	20.0	1.395	6.291
			6.625
			6.371
	25.0	1.863	8.525
			8.819
			8.932

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

Table4-7 Amount of Nonane Captured by Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C

Type of resin	Temperature of solute /°C	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /10 <sup>2</sup> Pa	Amount of solute adsorbed/10 <sup>-4</sup> mmolg <sup>-1</sup>
Dowex 50w × 4	15.0	2.911	1.162
			1.262
			1.219
	20.0	4.101	1.568
			1.659
			1.687
	25.0	5.690	2.282
			2.325
			2.429
Dowex 50w × 8	15.0	2.911	0.9259
			0.9694
			1.010
	20.0	4.101	1.386
			1.290
			1.328
	25.0	5.690	1.857
			1.886
			1.959
Dowex 1 × 4	15.0	2.911	2.933
			2.964
			2.817
	20.0	4.101	3.903
			3.759
			3.718
	25.0	5.690	5.502
			5.554
			5.406
Dowex 1 × 8	15.0	2.911	1.253
			1.494
			1.261
	20.0	4.101	1.857
			1.851
			1.841
	25.0	5.690	2.452
			2.559
			2.716

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

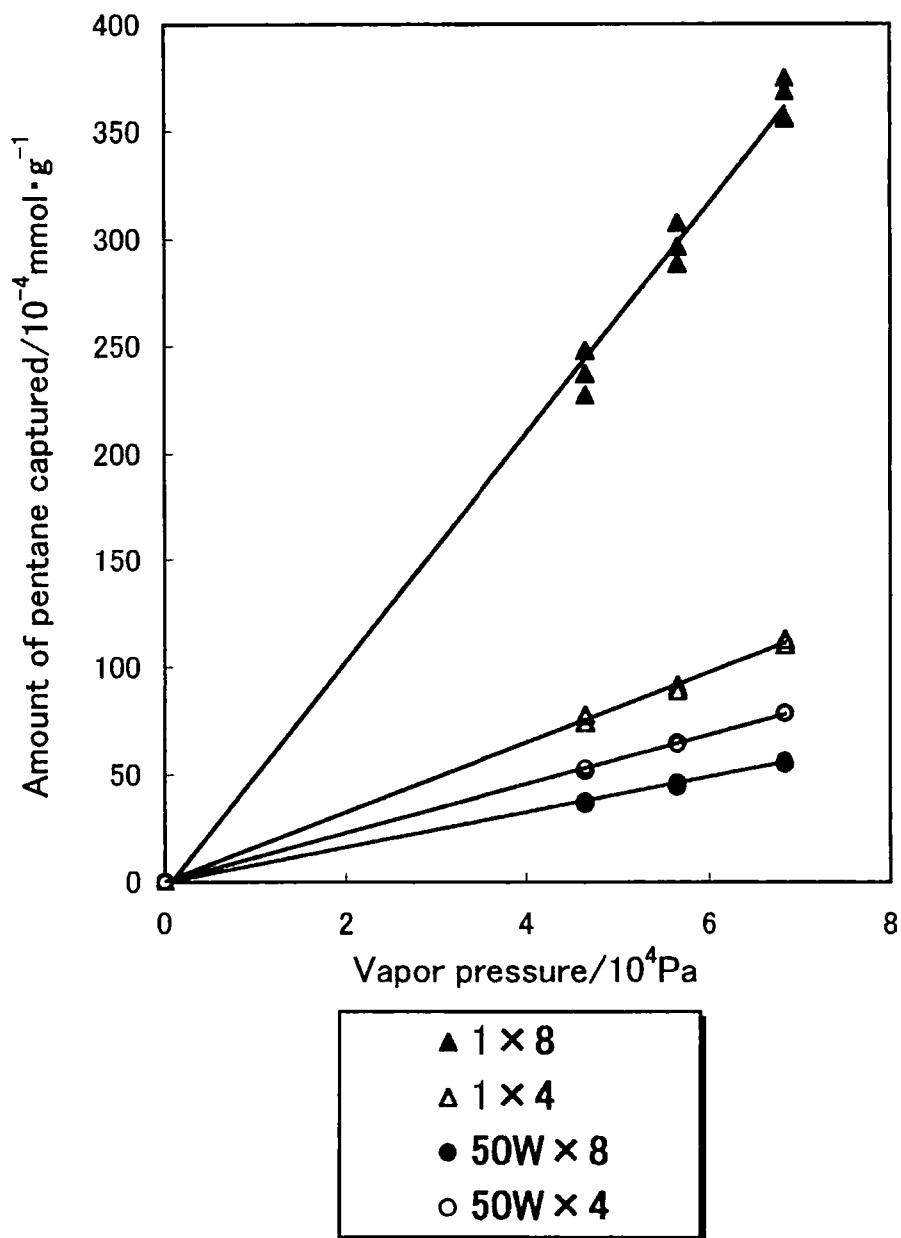


Fig.4-2 Amount of pentane captured by different types ion-exchange resin against pentane vapor pressure.

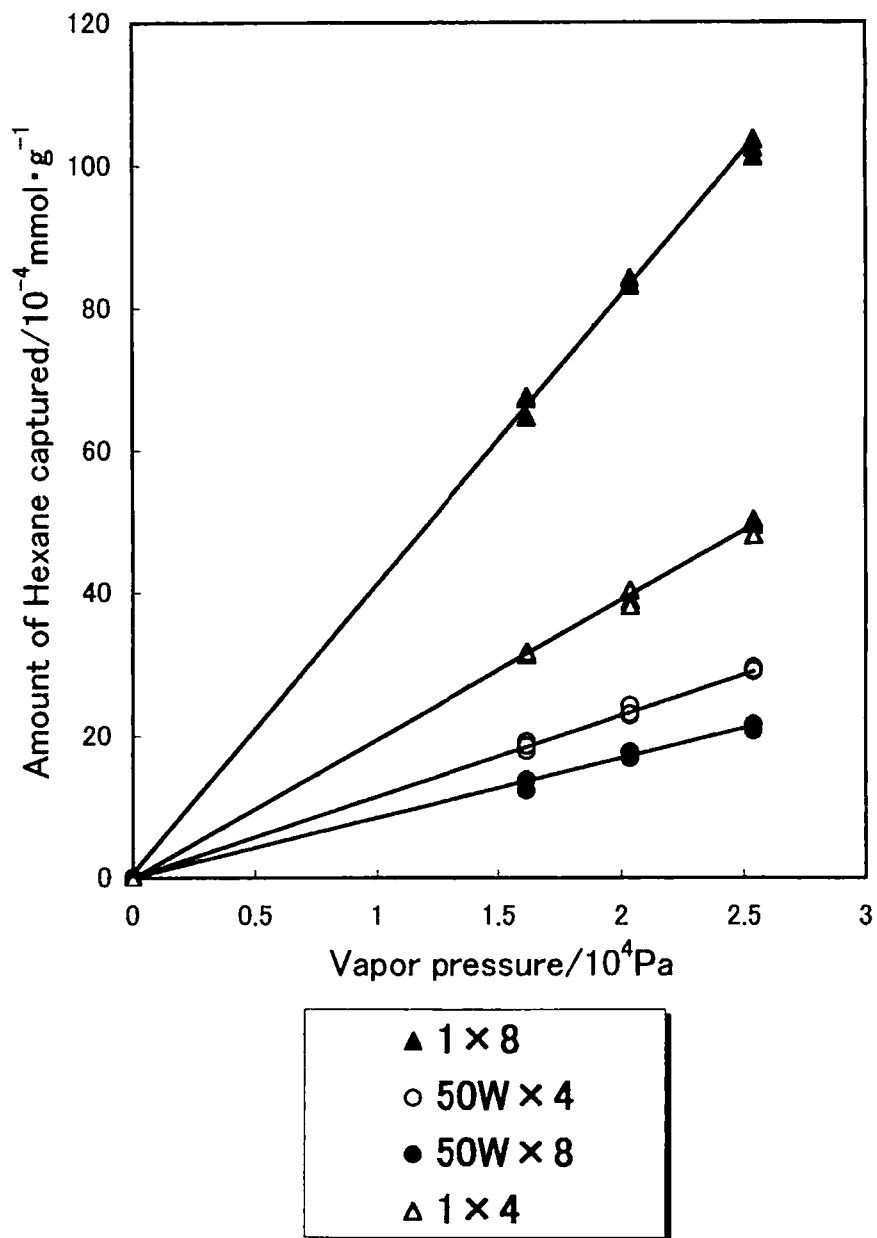


Fig.4-3 Amount of hexane captured by different types ion-exchange resin against hexane vapor pressure.

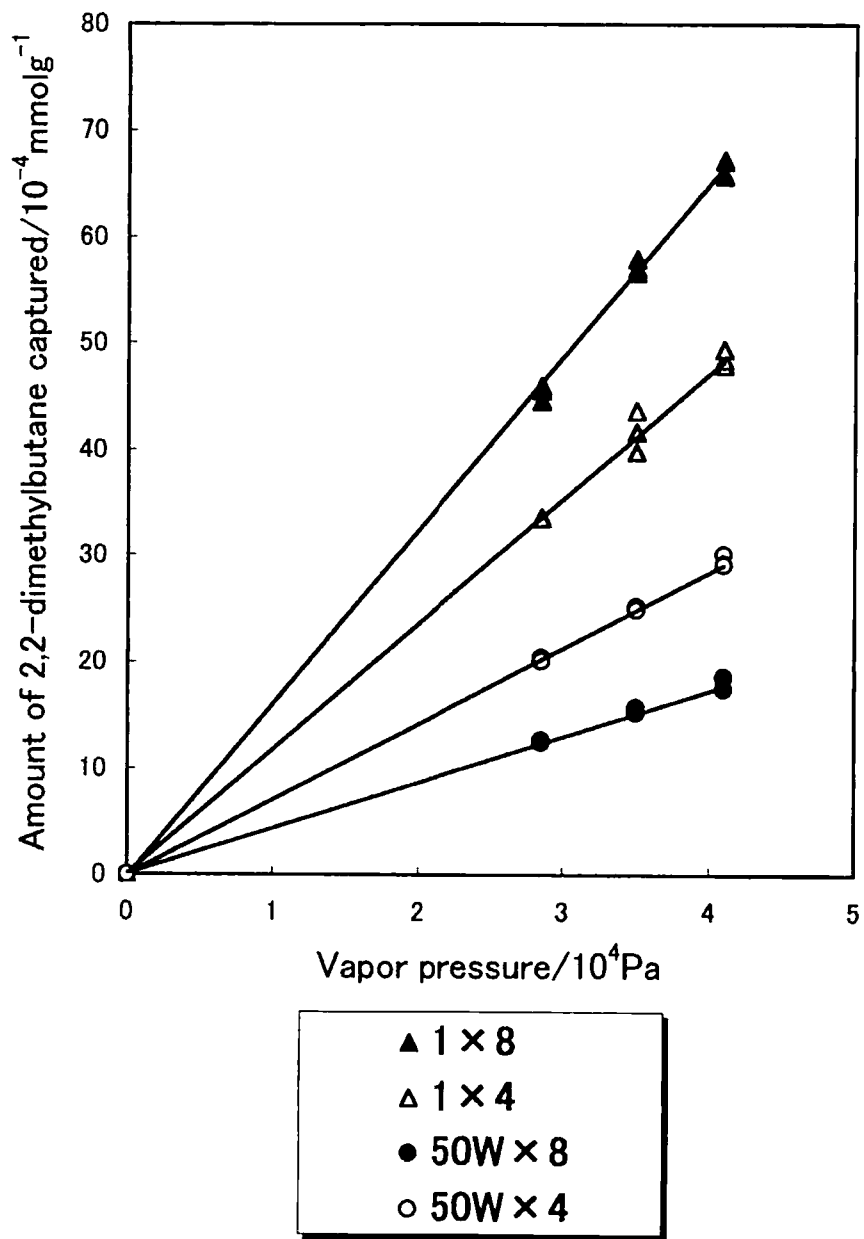


Fig.4-4 Amount of 2,2-dimethylbutane captured by different types ion-exchange resin against 2,2-dimethylbutane vapor pressure.



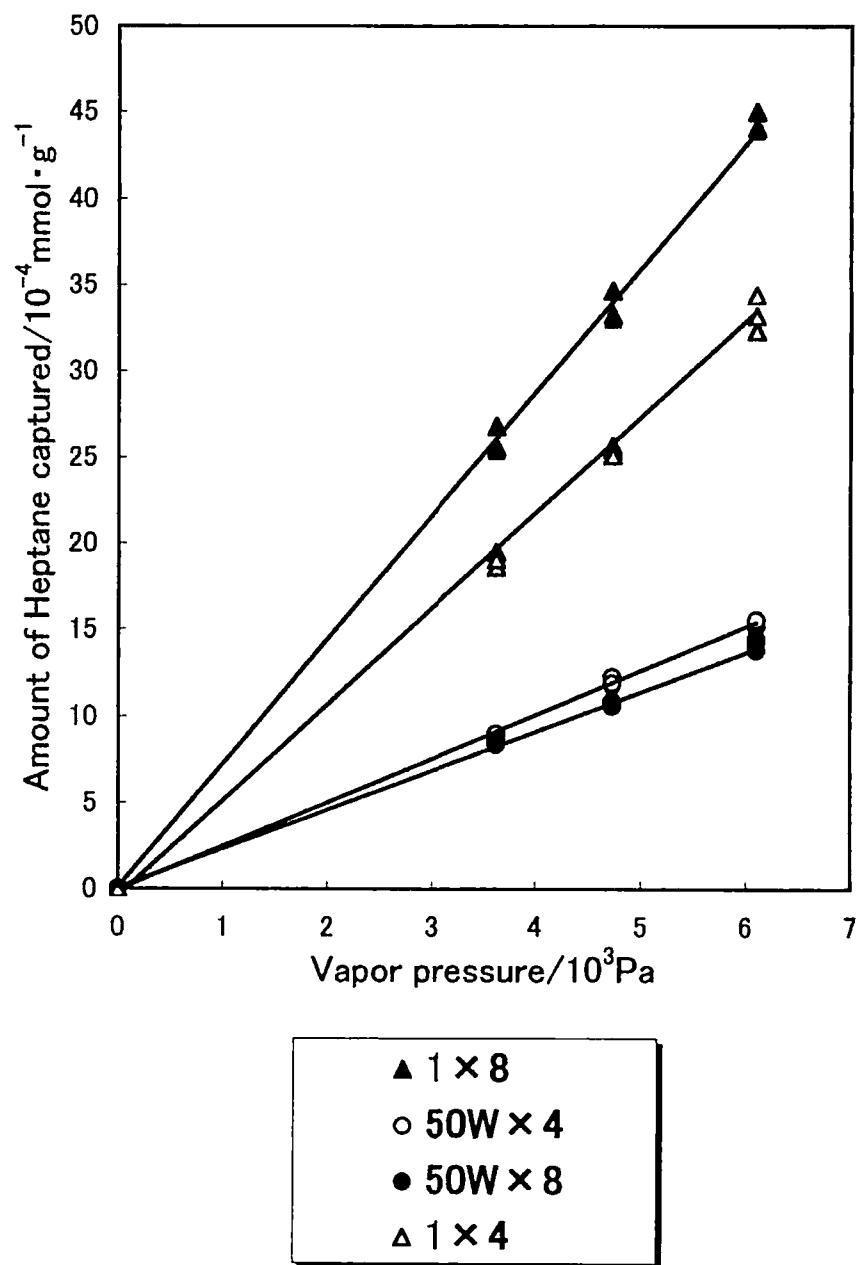


Fig.4-5 Amount of heptane captured by different types ion-exchange resin against heptane vapor pressure.

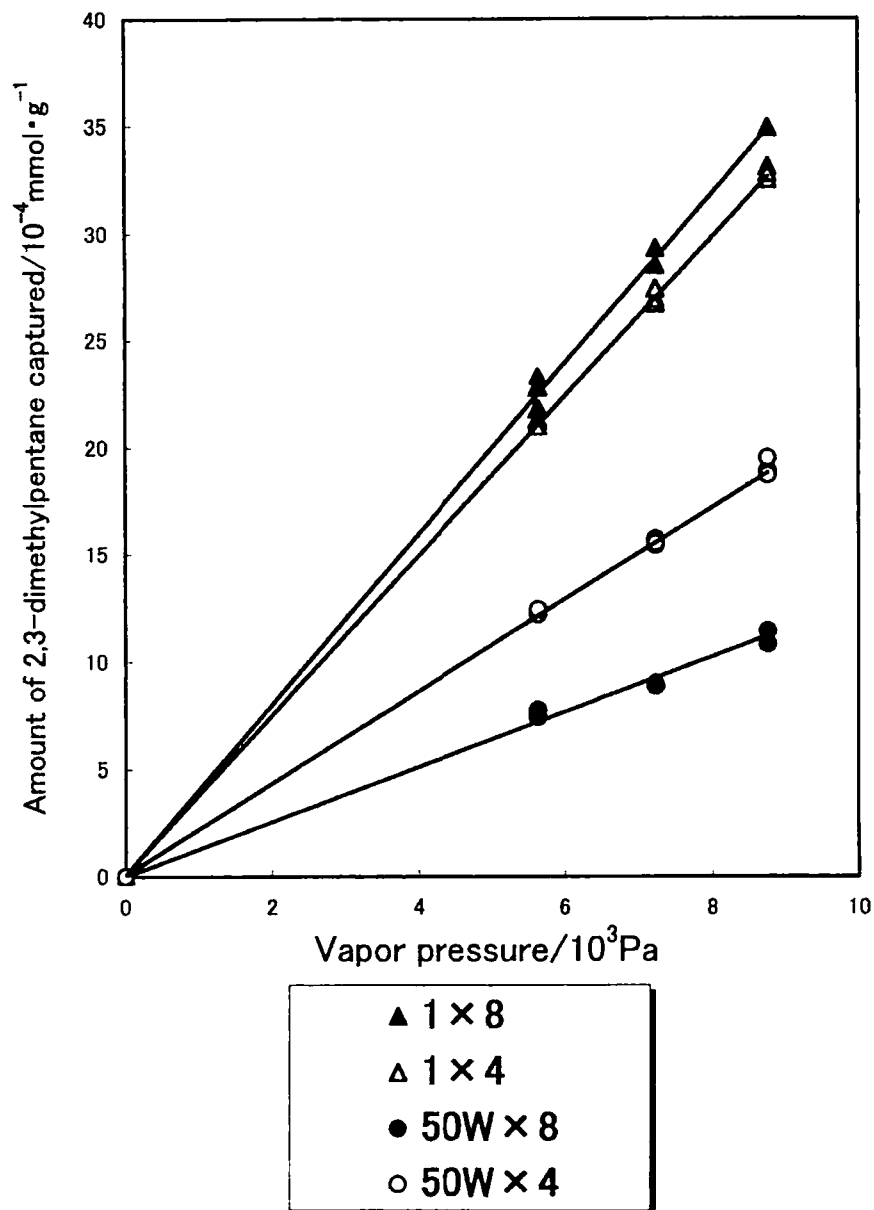


Fig.4-6 Amount of 2,3-dimethylpentane captured by different types ion-exchange resin against 2,3-dimethylpentane vapor pressure.

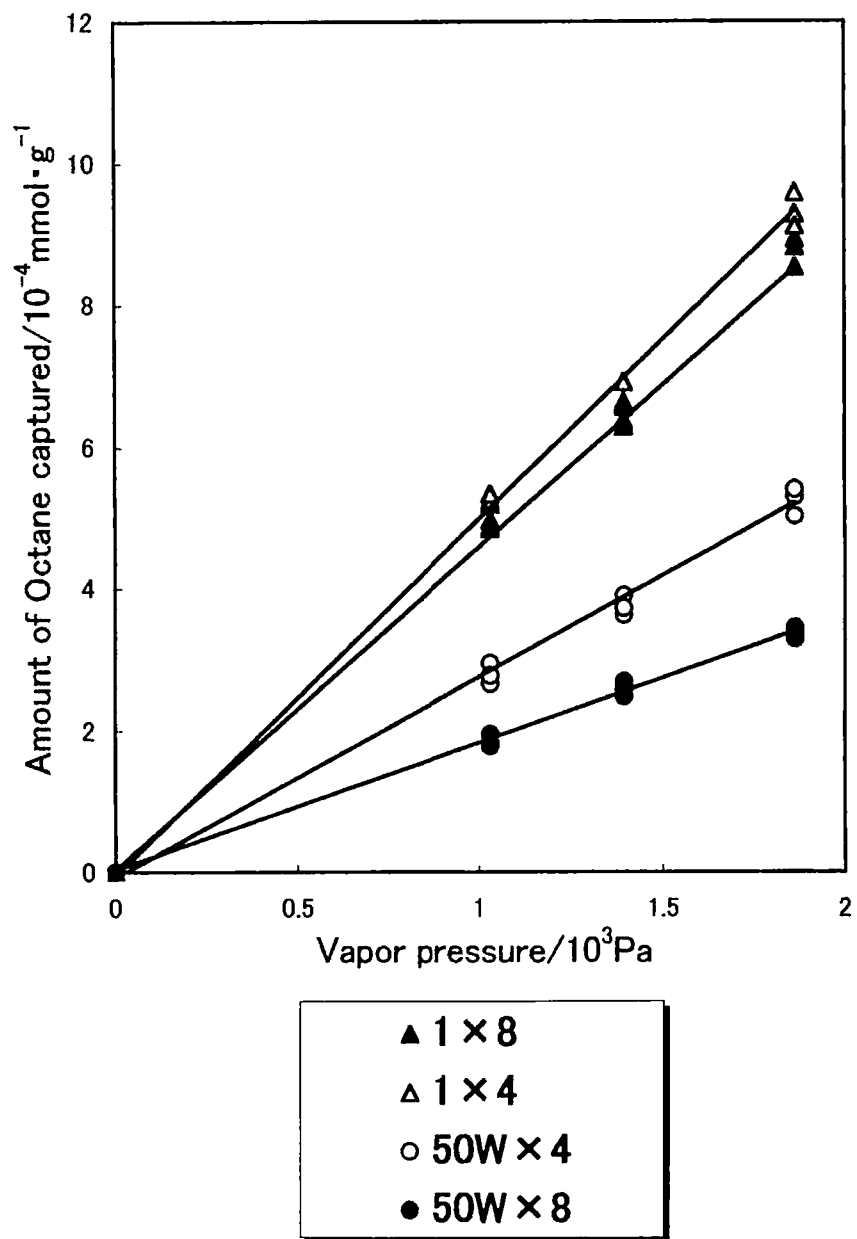


Fig.4-7 Amount of octane captured by different types ion-exchange resin against octane vapor pressure.

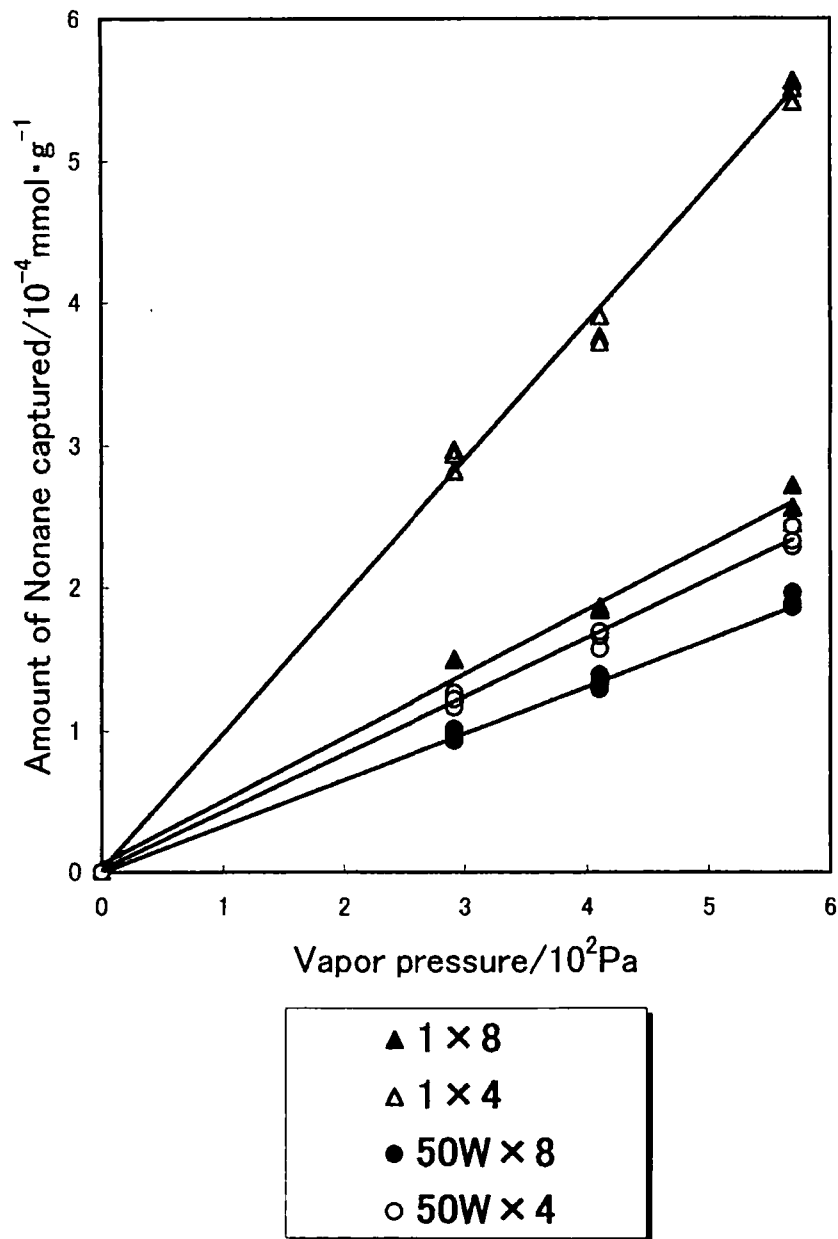


Fig.4-8 Amount of nonane captured by different types ion-exchange resin against nonane vapor pressure.

ときに得られる平衡溶解度の値は、通常使用されている“水溶解度”のものと同じ値である。従って、それ以外の条件で得られる水溶液は溶解平衡に達していても、即ち、飽和水溶液であっても、水溶解度ではない)。いま、水の中に溶けている溶質は、そこに存在している過剰量の溶質と平衡関係にあると同時に、気相中の溶質蒸気とも平衡関係にある。つまり、ペンタンを始めとするアルカンの水相中における濃度は、水相の温度が一定であれば溶質の蒸気圧に比例するということである。樹脂による溶質の捕捉量は、この水相中の溶質の濃度に大きく影響されると考えられる。つまり、樹脂と水相中の溶質の濃度とは平衡関係が成立しており、それに従い、ヘンリー則によって平衡関係にあるとされる溶質の蒸気圧とも比例関係が成り立つのである。

#### 4. 3. 1. 2 溶質蒸気循環法での通気時間の影響

溶解平衡の要する時間は溶質蒸気の通気・循環速度に関係すると考えられる。再現性のある平衡溶解度を得るためには、通気・循環速度を適切に設定することが重要となってくる<sup>18)</sup>。本研究では、溶質蒸気を通気する速度は、可変変圧器を使って  $40\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  程度に保った。この実験に用いた溶質（ペンタン、ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、ヘプタン、2,3-ジメチルペンタン、オクタン、ノナン）は、この条件下で、いずれも一時間の通気で溶解平衡に達した。このように、従来の方法に比べ、溶質蒸気循環法では極めて短時間で飽和水溶液が調製できる。

#### 4. 3. 1. 3 イオン交換樹脂の種類による捕捉能への影響

##### 4. 3. 1. 3. 1 イオン交換樹脂の交換基の影響

各溶質のそれぞれの樹脂に対する捕捉量を比較した結果をプロットしたものを Fig4-2～Fig4-8 に示した。Dowex 50w（陽イオン交換樹脂）の交換基はスルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）であり、Dowex 1（陰イオン交換樹脂）の交換基は、第4級アンモニウム基（ $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$ ）である。それぞれの溶質の最も高い蒸気圧のところで比較すると、架橋度や溶質の種類に関係なく、陰イオン交換樹脂に

よる捕捉量が陽イオン交換樹脂より高いことが分かる。

ここで、疎水性溶質が樹脂に吸着されるメカニズムについて考察する。通常のイオン交換樹脂を用いる実験においては、溶質として金属イオンなどの無機電解質が作用するものであり、樹脂に対する親和性はイオン交換樹脂の交換基と交換イオンとの静電引力によって支配される。しかし、本研究では、溶質がペンタンを始めとする疎水性有機非電解質であるため、その捕捉は交換基によって行われるのではなく、樹脂骨格であるスチレンージビニルベンゼン部位に対する疎水性相互作用によって支配されていると考えるべきである。

以上のような溶質の捕捉を支配する因子を考慮すると、スルホン酸基が親水性であるのに対し、第4級アンモニウム基は、スルホン酸基に比べて、疎水性であるという交換基の性質の違いが、樹脂と溶質分子間の疎水性相互作用に少なからず影響を与えているといえる。このため、陽イオン交換樹脂に比べ、陰イオン交換樹脂には、疎水性である溶質がより親和性を示し、その結果、上述したような捕捉能の違いが生じたものと考えられる。

#### 4. 3. 1. 3. 2 イオン交換樹脂の架橋度の影響

イオン交換樹脂の架橋度の違いによって捕捉能がどのような影響を受けるかを調べるために、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂のそれぞれについて、架橋度が×4及び×8のものを用いて研究を行った。実験結果を (Fig4-2~Fig4-8) に示す。架橋度の数値が大きくなるほど、橋架け剤であるジビニルベンゼンの配合割合が大きく、目の詰まった細かい網目構造を有する樹脂となる。溶質の最も高い蒸気圧のところと比較すると、陽イオン交換樹脂において、架橋度が×8よりも×4の捕捉量がより高くなっている。陰イオン交換樹脂においては、溶質によって異なった結果が得られ、C5~C7のアルカン類の場合には、架橋度が×8よりも×4の捕捉量がより低くなっているのに対して、C8とC9のアルカン類の場合には、架橋度が×8よりも×4の捕捉量がより高くなっている。

#### 4. 3・2 溶質の種類による捕捉能の違い

上述の結果に基づいて、ある特定の溶質の樹脂に対する捕捉挙動を説明することはできるが、各溶質ごとに平衡溶解度が異なるため、溶質間における捕捉能の大小について論じるためには、何らかの工夫を要する。平衡溶解度は、最も高い pentane ( $5.82 \times 10^{-4} \text{M}$ ) から、最も低い nonane ( $1.33 \times 10^{-6} \text{M}$ ) まで広い範囲にわたっている。平衡溶解度が高いほど、樹脂に捕捉される溶質量は大きくなるものと考えられる。従って、溶質相互で捕捉量を比較するためには、規格化する必要がある。Table 4-8 には、それぞれの溶質の捕捉量を規格化した値を“Uptake index”として示した。この Uptake index は、水相と溶質相の温度がともに  $25^\circ\text{C}$  のときの、その溶質の平衡溶解度で樹脂に対する捕捉量を除した値である。即ち、Uptake index は、平衡溶解度が仮想的に  $1 \text{M}$  であるとして、そのとき、樹脂  $1 \text{g}$  に溶質が何  $\text{mmol}$  捕捉されるかを示す値である。このようにすると、溶質間の比較が可能になる。溶質間の捕捉能に関する考察は以下の項で行う。

##### 4. 3・2・1 溶質分子の表面積の影響

n-アルカンは直鎖状アルカンであり、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_9$  の n-アルカンの捕捉能を比較すると、炭素数が増えるほど樹脂に捕捉されやすいことが分かる。炭素数が増えると、分子サイズが大きくなり、溶質の表面積が増加する。その結果、樹脂と溶質の接触面積が大きくなり、分子間引力が増大する。この分子間力の増大が捕捉されやすくなる原因であろう。

一般に、樹脂と溶質との相互作用には、前述した疎水性相互作用の他に、水素結合、双極子相互作用、van der Waals 力などが働いていると考えられるが、本研究で用いた溶質では、水素結合と双極子相互作用は共に関与しないから、ここでは van der Waals 力の観点から考察を行った。アルカン類では炭素数が 1 増加するとき、その表面積は約  $32 \text{ \AA}^2$  増加する。これら溶質間における捕捉能の違いは、疎水性相互作用以外にこの表面積の増加に伴う van der Waals 力に起因する部分が大きいと考えられる。

Table4-8 Uptake Index of Solute on Ion Exchange Resin  
in Water at 25°C, Solute Temperature is 25°C

Solute	Solute vapor pressure <sup>a)</sup> /Pa	Equilibrium solubility <sup>b)</sup> /mol·dm <sup>-3</sup>	Uptake index			
			50W×4	50W×8	1×4	1×8
Pentane	$6.833 \times 10^4$	$5.82 \times 10^{-4}$	13.5	9.6	19.2	62.9
Hexane	$2.539 \times 10^4$	$1.28 \times 10^{-4}$	22.8	16.6	38.4	80.0
2,2-dimethylbutane	$4.094 \times 10^4$	$2.44 \times 10^{-4}$	12.1	7.4	19.9	27.3
Heptane	$6.095 \times 10^3$	$2.40 \times 10^{-5}$	63.8	58.8	138.8	184.6
2,3-dimethylpentane	$8.760 \times 10^3$	$5.24 \times 10^{-5}$	36.3	19.8	62.6	66.6
Octane	$1.863 \times 10^3$	$6.22 \times 10^{-6}$	84.1	53.9	150.0	140.8
Nonane	$5.690 \times 10^2$	$1.33 \times 10^{-6}$	176.7	142.9	412.8	194.0

a) Vapor pressure dates are taken from Ref. 10.

b) Equilibrium solubility dates are taken from Ref. 6.9.11.12.



#### 4. 3・2・2 同じ炭素数のアルカン類

同じ炭素数のアルカンと比較すると、直鎖状アルカンの方が枝分かれしたものより樹脂に捕捉されやすいことが分かる。それは、直鎖状アルカンの方が、樹脂の網目の中に侵入しやすいためであろう。枝分かれしたアルアルカンは、枝別れの部分がかさばり、その立体障害のために、溶質が樹脂の網目を通過して内部に侵入するのを妨げて、そのために、捕捉量が低下したものと考えられる。

#### 4. 3・3 捕捉機構

本研究の結果、対象としたすべてのアルカンについて、樹脂の種類や架橋度にかかわらず、捕捉量は溶質蒸気圧に対して直線的に増大することが分かった。このことは、アルカンが樹脂に分配機構で捕捉されることを示している。もし、吸着機構で捕捉されるとすれば、捕捉量は溶質蒸気圧に対して直線的に増加せず、上に凸の曲線を示すはずである。吸着という現象は、樹脂の表面でのみ起きるから、溶質蒸気圧が次第に増加し、従って、水溶液中の平衡溶解度が次第に増加すると、吸着サイトが溶質によって次第に占領され、捕捉量が頭打ちになるはずである。このような頭打ちの現象が認められなかったということは、溶質が樹脂の表面だけで捕捉されるのではなく、樹脂内部に浸透し、分配されていることを意味している。

#### 4. 4 結語

この研究では、イオン交換樹脂の疎水性有機非電解質の捕捉挙動を明らかにする目的で、樹脂の種類、架橋度並びに溶質の種類を変えて、樹脂の捕捉能力について実験を行った。この研究結果により、樹脂の非電解質に対する捕捉機構は、従来、電解質について指摘されていた吸着ではなく、溶解（分配）であること、また、樹脂の種類、架橋度による捕捉量はそれほど大きく変わらないことが判明した。捕捉能は、樹脂の物性及び有機物の種類により異なることも判明した。

本研究で得られた結果を以下にまとめた。

- ① アルカン類のイオン交換樹脂に対する捕捉量は溶質蒸気圧と共に増加する。つまり、溶質の平衡溶解度と樹脂に対する捕捉量には直線的な比例関係が存在する。
- ② 一種類の疎水性アルカンについて比較すると、架橋度が同じイオン交換樹脂の場合、その交換基の疎水性の程度が大きいほど捕捉能は高くなる。
- ③ 一つの疎水性アルカンについて比較すると、交換基の種類が同じイオン交換樹脂の場合、架橋度が大きくなると共にイオン交換樹脂の内部は高圧になるため、溶質の樹脂内部への侵入が妨げられ、捕捉能は低下する。
- ④ 種類の異なる疎水性アルカンの捕捉能を比較した結果、溶質分子の表面積に起因する van der Waals 力の大きさがイオン交換樹脂に対する捕捉に大きな影響を与える要素となっており、溶質分子の表面積の増大に従い捕捉されやすくなる。
- ⑤ 同じ炭素数の疎水性アルカンの捕捉能を比較した結果、枝分かれのアルアルカンは、枝別れの部分が溶質を樹脂の内部に侵入しにくく、そのため、直鎖状アルカンの方が樹脂に捕捉されやすい。

## 参考文献

- 1) Rohm And Haas, *U. S. Pat.*, **2**, 540, 984(1951).
- 2) Rohm And Haas, 特開昭 49-36590.
- 3) L. N. Prodius, *Isv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*, **25**, 81(1975); *Chem. Abstr.*, **82**, 171, 778g(1975).
- 4) N. E. Topp, 希土類元素の化学, 化学同人(1974), pp. 33~35.
- 5) I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1795(1975).
- 6) I. Sanemasa, M. Araki, T. Deguchi, and H. Nagai, *Chem. Lett.*, 1981, 225 and *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1054(1982).
- 7) I. Sanemasa, T. Kobayashi, C. Y. Piano, T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1352(1984).
- 8) M. Akiyoshi, T. Deguchi, I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3935(1987).
- 9) I. Sanemasa, K. Isibashi, M. Kumamaru, and T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2908(1989).
- 10) 日本化学会編, 化学便覧 (基礎編), 改訂 2 版, 丸善(1975)pp. 710~731.
- 11) 石橋和也, 学位論文, 熊本大学, (1994), P. 92.
- 12) A. S. Kertes, "IUPAC Solubility Data Series," ed by D. G. Shaw, Pergamon Oxford(1989), Vols. **38**(part II, Hydrocarbons C<sub>8</sub> to C<sub>36</sub>).
- 13) M. Komiyama and M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2259(1978).
- 14) E. Etucker and S. D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1942(1984).
- 15) A. Orstan and J. B. A. Ross, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2739(1987).
- 16) R. I. Gelb, L. M. Schwartz, G. Cardelino, H. S. Fuhrman, R. F. Johnson, and D. A. Laufer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1750(1981); R. I. Gelb, L. M. Schwartz, M. Radeos, and D. A. Laufer, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3349(1981).
- 17) R. J. Bergeron, M. A. Channig, G. J. Gibeily, and D. M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5146(1977).
- 18) 石橋和也, 修士論文, 熊本大学, (1991), P. 12.

## 第5章 ODS に対する有機非電解質の親和性

### 5. 1 緒論

液体クロマトグラフィーは、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が適用されるようになって、急速に発展し、現在では、科学のあらゆる分野で広範に利用されている。液体クロマトグラフィーは、液-固クロマトグラフィー (LSC) と液-液クロマトグラフィー (LLC) に大別でき、LLC は、体固定相と移動相の組み合わせによって、さらに2種類に分類できる。一つは、極性のない移動相と極性をもった固定相の組み合わせであり、他方は、極性のある移動相と極性のない固定相の組み合わせである。前者は正相型、後者は逆相型と呼ばれている。歴史的な背景に触れながら、後から出現した逆相型が現在、液体クロマトグラフィーの主流になっている状況を以下に述べる。

極性物質であるシリカゲルを固定相とし、非極性の溶媒を移動相とする液体クロマトグラフィーが LSC である。この場合、試料の極性は中程度であることが望ましい。なぜならば、試料の極性が大きすぎると、試料は固定相に強く保持され、溶離が困難になるからである。逆に、試料の極性があまりにも小さすぎると、固定相には移動相溶媒分子の方が強く吸着され、試料はカラムを素通りする。つまり、LSC では固定相表面の吸着点をめぐって、移動相溶媒分子と試料分子が競争関係にあるということが出来る。シリカゲル表面の吸着活性に関して注意すべき点は、シリカゲルが水でわずかに湿っている状態になければならないことである。シリカゲル表面に存在する OH 基による水素結合が吸着の原動力であるから、完全な乾燥状態にあれば、OH 基を失い、吸着活性を示さなくなる。しかしながら、あまりにも多量の水をシリカゲルに付加すると、極性の強い水がシリカゲルの表面を幾層にも覆い、いわゆる"水びたし"状態を呈することになる。この状態のシリカゲルは吸着能をもたない。クロマトグラフィー操作中、シリカゲル表面にある程度の水分子が常に保持されていることが、LSC をうまく遂行する上で必要不可欠の要件である。このため、移動相溶媒中に予め水を飽和させる。しかし、その水含有量を常に一定に保つのは難しく、LSC の再現性が乏しいことの原因になる。

いま、シリカゲルの表面を十分に水で潤した状況を考えてみよう。このような

状況下では、シリカゲル表面は、単分子層の水で覆われているのではなく、幾重にも重なった水分子の層、即ち、液体の水そのものによって覆われることになる。この場合、シリカゲルは、液体の水をその上に保持する支持体（担体）の役割を果たすだけであり、水そのものが固定相になる。移動相は、当然、固定相（この場合は水）と混ざり合わない溶媒、即ち、極性のないものでなければならない。試料は、シリカゲル表面を覆った水相と非極性の移動相との間で分配される。このような系を正相型分配クロマトグラフィーと呼ぶ。一方、シリカゲルのような極性の支持体の代わりに、活性炭あるいはスチレン・ジビニルベンゼン共重合体（共に非極性）を用い、その表面を非極性の液体で覆って固定相とし、極性の移動相を用いる系を逆相型分配クロマトグラフィーと呼ぶ。

LSC では、移動相の含水量を実験の度ごとに一定に保つのが難しく、再現性のあるクロマトグラムが得られにくいという欠点があったが、LLC では、分離機構が分液漏斗による溶媒抽出と同じであり、再現性のある結果を得ることが比較的容易である。さらに、試料が変質（例えば、二重結合の位置が変わったり、環の開化が起きるなど）しないという利点がある。しかし、その反面、連続した移動相の絶え間ない流れによって、支持体の表面を覆っている固定相液体が徐々に剥ぎ取られたり、溶かして消滅し、ついには、支持体そのものが露出してくる恐れがある（支持体が露出すると、LLC は LSC に変わる）。これを防ぐために、移動相に予め固定相液体を飽和させたり、Pre-column の併用が行なわれてきた。

この LLC の欠点は、化学結合型充填剤の出現によって解消された。支持体の表面を液体で物理的に覆う代わりに、シリカゲル表面の OH 基を monochlorotrialkylsilane で処理し、アルキル基を化学結合によって導入し、これを固定相液体とする。ODS (Octadecyl-bonded silica) あるいは C<sub>18</sub> と呼ばれる逆相用固定相がこれである。現在では、化学結合型充填剤が LLC の主流になっている。アルキル基で覆われたシリカゲルは、髪をすくブラシを連想させることから、このような充填剤をブラシと俗称することもある。アルキル基は非極性であるから、逆相用であるが、アルキル基の末端に CN 基や NH<sub>2</sub> (アミノ) 基を導入したものは極性をもち、正相用となる。しかし、現在のところ、正相用充填剤は、これらの基が加水分解を受けやすいので、逆相用に比べて、充填剤としての寿命が

短く、また、結果の再現性にやや難点がある。

現在、HPLC の 70～80%は逆相型 LLC で行なわれているが、その理由は以下のとおりである。

- ①対象とする試料の範囲が広い：水溶性のアミノ酸や蛋白質から非水溶性の有機化合物一般に及ぶ。
- ②水を含む二、三種類の溶媒を移動相とすることによってすべての試料が分析できる：多くの生体関連物質は水溶性であり、分子の一部がイオン化した状態で存在するものが多く、移動相の主成分が水であるから、そのままの状態で行なうことができる。正相型 LLC では、移動相溶媒の含水量の違いあるいは試料に含まれる水分量によって分離の再現性が損なわれることがある、逆相型 LLC では、最も溶出力の小さい水が移動相の主体であるから再現性が極めてよい。
- ③逆相用カラム（充填剤）は高性能で安定：再現性のよい分離結果を得ることが可能。
- ④固定相と試料との相互作用が弱く、分離の機構が単純で、溶出順序の予測が可能：試料—固定相、試料—移動相間の相互作用は疎水性相互作用に基づく弱いものであり、疎水性の試料ほど固定相に強く保持され、遅れて溶離される（試料の疎水性の程度は、分子中の疎水性部分の大きさ、即ち、分子の構造と密接に関係している）。

一方、逆相型 LLC を制約する因子として、以下の点が挙げられる。

- ①使用できる pH 範囲が狭い：支持体であるシリカゲルが加水分解を受けるから pH = 2～8 で使用する。
- ②移動相の粘性が高い：水—メタノールなどの混合溶媒の粘性は大きく、粒径の小さい充填剤を詰めたカラムでは、移動相を流すのに高圧を要す。

このように、液体クロマトグラフィーの主流は、化学結合型充填剤を固定相にした逆相型 LLC であるが、ここで、化学結合型充填剤に関して、ある重要な疑問が生じる。即ち、「シリカゲルを覆ったアルキル基の層は液体とみなせるか？」という問題である。この疑問は、この種の充填剤が初めて世に出て以来、多くの研究者によって提示されてきたものである。この疑問は重要である。いわゆるブラシを液相とみるか固相とみるかで、LLC なのか LSC なのかが決まるからである。

即ち、分離機構が吸着型か分配型かが決まる。

この疑問に初めて正面から取り組んだ研究として Richard ら<sup>1)</sup>の仕事がある。彼らはピレンを probe として用い、ピレンの周りの微細環境について考察した。ピレンには単量体と二量体があるが、この内、二量体は excimer として特異な蛍光を発するという特徴がある。彼らはこの点に着目して、移動相中に分散させた ODS にピレンを添加して、蛍光を測定した。その結果、excimer が観測された。ODS に保持されたピレンが二量体として存在するということから、ODS は液体の層であると推論している。もし、ODS が固相であれば、そこに吸着しているピレンは自由に動くことができず、単量体として存在するはずであるが、ODS が液相であれば、液相中でピレン分子は自由に動き回り、二量体を形成することができるというのが彼らの推論の基になっている。

その後、分子動力学<sup>2)</sup>や物質移動の速度論<sup>3)</sup>などの研究がなされ、ODS を液体とみなすべきか、固体とみなすべきか、議論されてきた。その結果、現在では、ODS は液体とみなすことができるというのが学界の定説になっている。しかし、この論争を別のアプローチから試みるのは興味深い。本研究は、そのような動機によってなされた。ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを使えば、水溶液中で起こっている異種溶質間の相互作用に関する情報を得ることができる。逆相 LC の移動相として最も広く用いられている水-メタノール中に ODS を分散させ、そこに揮発性の溶質を加える。一定時間経過して、平衡に達した後、水相中の溶質濃度と、ODS に捕捉されている溶質量を測定する。水相中の溶質濃度の増加に対して、ODS 捕捉量の増加が直線的であれば分配機構、非直線的で上に凸の曲線を示せば、吸着機構ということになる。このようにして、溶質の ODS への捕捉が分配か吸着かを決定できれば、ODS を液相とみなすべきか、固相とみなすべきかに対する、より直接的な解答になるものと考えて本研究に着手した。

## 5. 2 実験

### 5. 2. 1 試薬

トルエン：和光純薬工業株式会社、紫外部吸収スペクトル用溶媒（98.0%）

エチルベンゼン：東京化成工業株式会社、NR（98.0%）

プロピルベンゼン：和光純薬工業株式会社、和光一級（97.0%）

ナフタレン：片山化学工業株式会社、試薬特級（97.0%）

ビフェニル：和光純薬工業株式会社、和光特級（98.0%）

ODS：和光純薬工業株式会社、高速液体クロマトグラフ用

メタノール：和光純薬工業株式会社、精密分析用（99.8%）

水：イオン交換蒸留水

## 5. 2. 2 実験装置

GC-14A Gas Chromatograph、FID Detector、C-R4A Chromatopac：島津製作所

HSS-2B Headspace Sampler：島津製作所

SE-30 Column

Automatic Mixer S-100

## 5. 2. 3 実験操作

溶質（有機非電解質）はトルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ナフタレン、ビフェニルを用いた。溶質溶液は  $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  mol·dm<sup>-1</sup> のメタノール—水溶液を調節し、ODS は全ての実験において 0.2000g を使用した。メタノールの割合はそれぞれの実験に応じて調節する。また、同一の実験において、始終同じメタノール—水の割合で実験を行った。

実験操作は以下に述べる。まず、溶質ある一定量をメスフラスコに精秤し、メタノール—水溶液で希釈する。この溶液をそれぞれ一定量採って同じ割合のメタノール—水溶液で希釈し、標準溶液を作る。ヘッドスペースガスクロマトグラフ用バイアル瓶（容量は 20ml）に標準溶液それぞれ 20ml を採り、口をアルミコラムキャップで閉じた後、バイアル瓶を 25.0±0.1℃の恒温水槽に入れる。約 5~10 時間後、溶質の気—液平衡が達成された後、ヘッドスペースガスクロマトグラフで、気相中での溶質のガスクロマトグラムピーク面積を測り、検量線を作る。



次に、同じ数のバイアル瓶に ODS を各々0.2000g 入れ、検量線作成する時と同じ標準溶液を 20ml ずつ加える。同様に口をアルミコラムキャップで密栓し、ミキサーで 5 分間強く振ってから、25.0±0.1℃の恒温水槽に入れる。ODS と溶質の会合が平衡に達した後、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで、気相中での溶質のガスクロマトグラムピーク面積を測り、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で水溶液中フリーの溶質の濃度を求め、ODS に捕捉された溶質量を算出する。

### 5. 3 結果と考察

本研究では、ODS に対する溶質の捕捉量の決定を次のような原理に基づいて行った。

まず、溶質ある一定量をメスフラスコに精秤し、メタノール-水溶液で希釈する。この溶液をそれぞれ一定量採って同じ割合のメタノール-水溶液で希釈し、標準溶液を作る。このとき溶質の濃度を  $C_0$  とする（例えば、 $C_{01}$ 、 $C_{02}$ 、 $C_{03}$ 、……）。バイアル瓶（容量は 20ml）に標準溶液を 20ml ずつ採り、口をアルミコラムキャップで閉じた後、バイアル瓶を 25.0±0.1℃の恒温水槽に入れる。溶質の気-液平衡が達成された後、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで、気相中での溶質のガスクロマトグラムピーク面積 ( $A_0$ ) を測り、検量線を作る。次に、同じ数のバイアル瓶に ODS を各々0.2000g 入れ、濃度が異なる溶質標準溶液を 20ml ずつ加える。同様に口をアルミコラムキャップで密栓し、強く振ってから 25.0±0.1℃の恒温水槽に入れる。ODS と溶質の会合が平衡に達した後、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで、気相中での溶質のガスクロマトグラムピーク面積 ( $A_i$ ) を測り、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー標準検量線法で  $A_i$  に相当する水溶液中フリーの溶質の濃度を算出する。そのとき溶質の濃度を  $C_i$  とする（例えば、 $C_{i1}$ 、 $C_{i2}$ 、 $C_{i3}$ 、……）。従って、ODS に捕捉された溶質量を算出することができる。捕捉量は次式で計算する。

$$\text{捕捉量} = (C_0 - C_i) \times 20\text{ml} / \text{ODS (g)} \quad (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$$

メタノール水溶液中溶質の初濃度 ( $C_0$ )、ODS が存在するときメタノール水溶液中フリーの溶質の濃度 ( $C_i$ )、メタノール水溶液中溶質のクロマトグラムピークの

面積 ( $A_0$ )、ODS が存在するときメタノール水溶液中溶質クロマトグラムピークの面積 ( $A_i$ ) の値を Table5-1~5-14 に示す。これらの Table には以上のデータに基づいて計算した ODS における溶質の捕捉量も示してある。

$C_0$  を横軸に、ODS に捕捉された溶質量を縦軸にしてプロットしたものが Fig5-1~Fig5-14 である。図からみると、 $C_0$  と捕捉量は非常に良い直線関係を持っている。比較するため、メタノール-水の割合を変えたとき、それぞれ溶質の濃度プロフィールを示したものが Fig5-15~Fig5-19 である。また、同じ割合のメタノールに対して (Methanol : H<sub>2</sub>O = 40 : 60)、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼンの濃度プロフィールを Fig5-20 に、ナフタレン、ビフェニルの濃度プロフィールを Fig5-21 に示す。

Table5-1 Amount of Toluene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=10 / 90) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.6876	2.148	2.750	4.410	6.444
$A_o$	120679	176647	199656	238810	346794
$A_i$	109068	148516	152176	184648	262277
$C_i/10^{-4}M$	0.4389	1.600	1.771	2.831	4.263
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.2487	0.5480	0.9790	1.579	2.181
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.002487	0.005480	0.009790	0.01579	0.02181

Table5-2 Amount of Toluene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=20 / 80) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.6920	1.038	1.384	1.730
$A_o$	147579	150430	173233	173510
$A_i$	139064	141578	157868	156557
$C_i/10^{-4}M$	0.4590	0.7353	0.9612	1.209
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.2330	0.3027	0.4228	0.5210
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.002330	0.003027	0.004228	0.005210

Table5-3 Amount of Toluene Captured by ODS in Methanol aqueous solution (methanol / water=30 / 70) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.1773	0.3546	0.5319	0.7092	0.7864	0.8865	1.573
$A_o$	3723	8193	12133	16474	19193	22951	39689
$A_i$	2666	6834	10121	13590	15596	17568	32540
$C_i/10^{-4}M$	0.1297	0.3048	0.4428	0.5885	0.6484	0.7556	1.299
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.0476	0.0498	0.0891	0.1207	0.1380	0.1309	0.274
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.000476	0.000498	0.000891	0.001207	0.001380	0.001309	0.002740

Table5-4 Amount of Toluene Captured by ODS in Methanol aqueous solution (methanol / water=40 / 60) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.9068	1.814	2.720	3.627	4.534
$A_o$	14199	31158	45150	61633	74569
$A_i$	13073	26020	39187	52114	65125
$C_i/10^{-4}M$	0.7889	1.564	2.352	3.126	3.905
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.1179	0.2500	0.3680	0.5010	0.6290
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.001179	0.002500	0.003680	0.005010	0.006290

Table5-5 Amount of Ethylbenzene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=30 / 70) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.7236	1.447	2.171	2.894	3.618
$A_o$	24475	39823	60172	80419	99835
$A_i$	13325	22008	29886	40152	47794
$C_i/10^{-4}M$	0.3737	0.7014	0.9987	1.386	1.674
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.3499	0.7456	1.172	1.508	1.944
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.003499	0.007456	0.01172	0.01508	0.01944

Table5-6 Amount of Ethylbenzene Captured by ODS in Methanol aqueous solution (methanol / water=40 / 60) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.7200	1.440	2.160	2.880	3.600
$A_o$	12561	23033	34486	51038	63999
$A_i$	7524	15730	23719	31595	40402
$C_i/10^{-4}M$	0.5482	0.9965	1.433	1.863	2.345
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.1718	0.4435	0.7270	1.017	1.255
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.001718	0.004435	0.007270	0.01017	0.01255

Table5-7 Amount of Propylbenzene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=40 / 60) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.6682	1.336	2.005	2.673	3.341
$A_o$	11822	24028	33295	47272	56686
$A_i$	4573	9941	14443	19722	22827
$C_i/10^{-4}M$	0.2334	0.5498	0.8152	1.126	1.309
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.4348	0.7862	1.190	1.547	2.032
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.004348	0.007862	0.01190	0.01547	0.02032

Table5-8 Amount of Propylbenzene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=45 / 55) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.636	1.272	1.908	2.544	3.180
$A_o$	6820	15569	24784	30510	40274
$A_i$	4041	8123	12661	17234	21762
$C_i/10^{-4}M$	0.3963	0.7120	1.063	1.416	1.767
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.2397	0.560	0.845	1.128	1.143
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.002397	0.005600	0.008450	0.01128	0.01413

Table5-9 Amount of Propylbenzene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=50 / 50) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	0.7392	1.478	2.218	2.957	3.696
$A_o$	5379	10849	15915	23446	29933
$A_i$	3183	7806	10610	14770	18857
$C_i/10^{-4}M$	0.5588	1.110	1.444	1.939	2.426
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.1804	0.368	0.774	1.018	1.270
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.001804	0.003680	0.007740	0.01018	0.01270

Table5-10 Amount of Naphthalene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=30 / 70) at 25℃

$C_o/10^{-4}M$	2.177	4.353	7.255
$A_o$	6900	12776	24040
$A_i$	3307	6709	12685
$C_i/10^{-4}M$	1.316	2.306	4.046
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.861	2.047	3.209
吸着量 /mmol·g <sup>-1</sup>	0.00861	0.02047	0.03209

Table5-11 Amount of Naphthalene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=40 / 60) at 25℃

$C_o/10^{-4}M$	4.128	8.256	12.38	16.51	20.64
$A_o$	46010	92333	153379	225223	285707
$A_i$	24032	71764	118006	166858	201493
$C_i/10^{-4}M$	3.225	6.427	9.530	12.81	15.13
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.903	1.829	2.850	3.700	5.510
吸着量/mmol·g <sup>-1</sup>	0.009030	0.01829	0.02850	0.03700	0.05510

Table5-12 Amount of Naphthalene Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=50 / 50) at 25℃

$C_o/10^{-4}M$	3.861	7.722	12.87
$A_o$	28228	53359	92957
$A_i$	22489	44527	75447
$C_i/10^{-4}M$	3.213	6.262	10.54
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.648	1.460	2.330
吸着量 /mmol·g <sup>-1</sup>	0.00648	0.0146	0.0233

Table5- 13 Amount of Biphenyl Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=40 / 60) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	1.505	3.010	4.514	6.019	7.524
$A_o$	8807	16355	25868	35434	50805
$A_i$	3793	7822	11982	15790	20290
$C_i/10^{-4}M$	0.7712	1.447	2.145	2.784	3.539
$C_o - C_i/10^{-4}M$	0.7338	1.563	2.369	3.235	3.985
吸着量/ $mmol \cdot g^{-1}$	0.007338	0.01563	0.02369	0.03235	0.03985

Table5- 14 Amount of Biphenyl Captured by ODS in Methanol aqueous solution(methanol / water=50 / 50) at 25°C

$C_o/10^{-4}M$	4.728	9.456	14.18	18.91
$A_o$	8311	20465	30819	42435
$A_i$	5580	13205	22013	30510
$C_i/10^{-4}M$	3.469	6.664	10.35	13.91
$C_o - C_i/10^{-4}M$	1.259	2.792	3.830	5.000
吸着量 / $mmol \cdot g^{-1}$	0.01259	0.02792	0.03830	0.05000

$C_o$  : Initial (total) concentration of solute in methanol aqueous solution

$C_i$  : Free concentration of solute in methanol aqueous solution at equilibrium

$A_o$  : Initial (total) Chromatogram peak area of solute in methanol aqueous solution

$A_i$  : Chromatogram peak area of solute in methanol aqueous solution at equilibrium

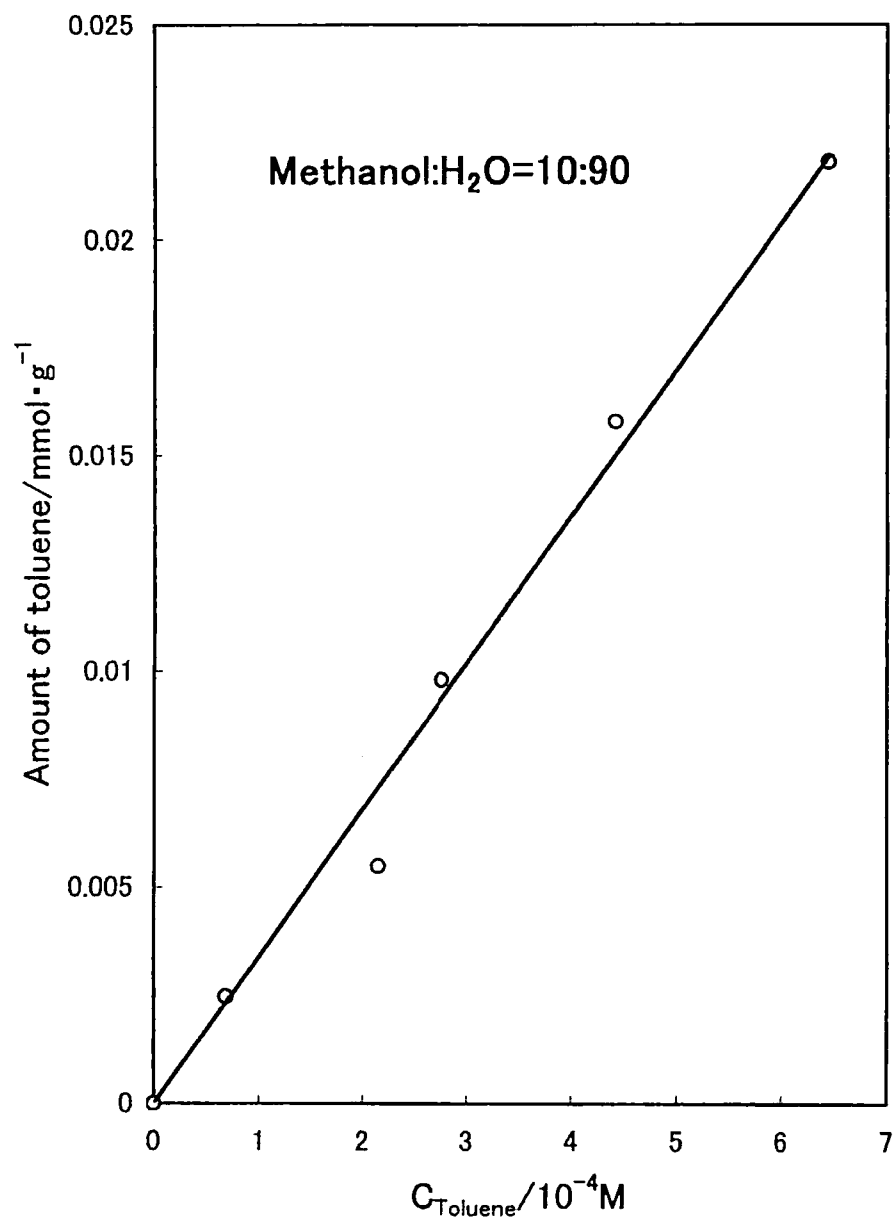


Fig.5-1 Amount of toluene captured by ODS against toluene concentration



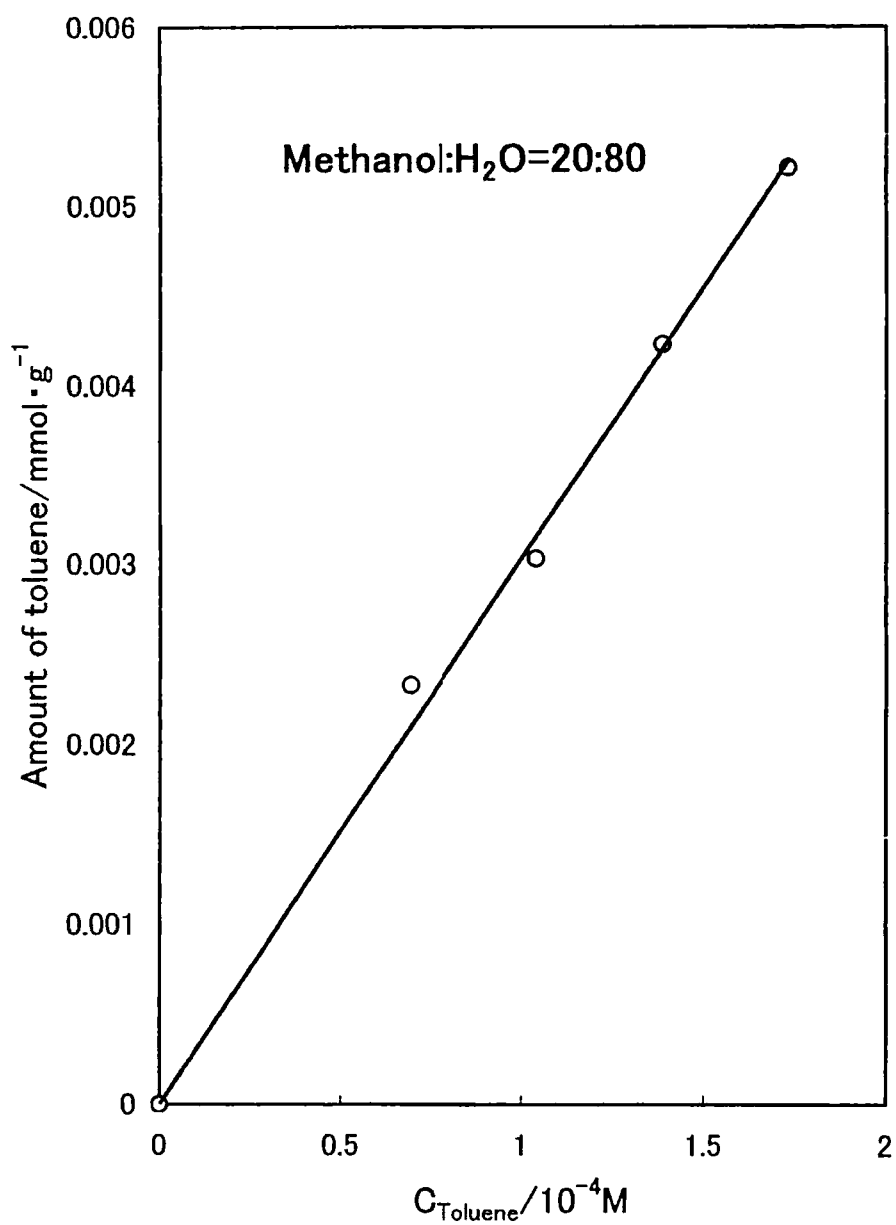


Fig.5-2 Amount of toluene captured by ODS against toluene concentration

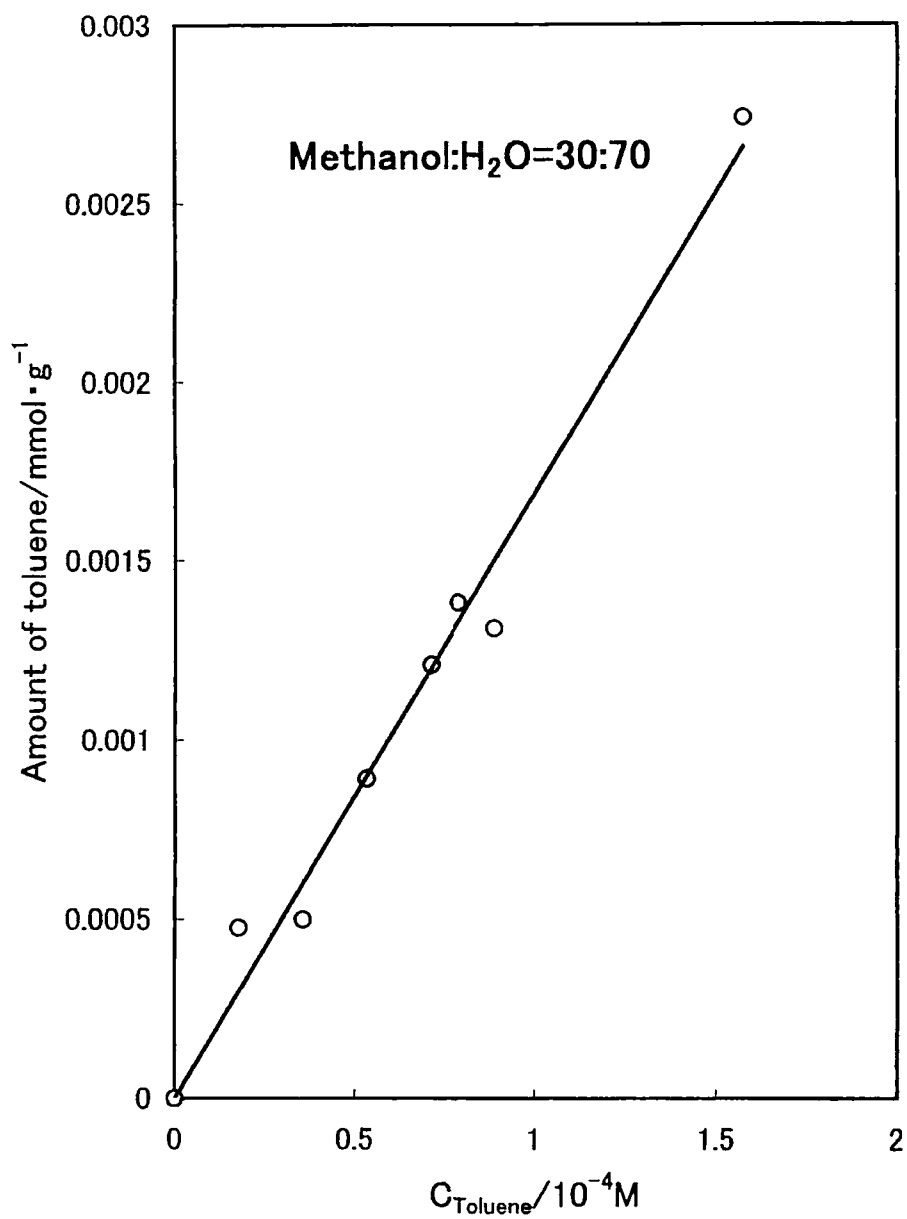


Fig.5-3 Amount of toluene captured by ODS against toluene concentration

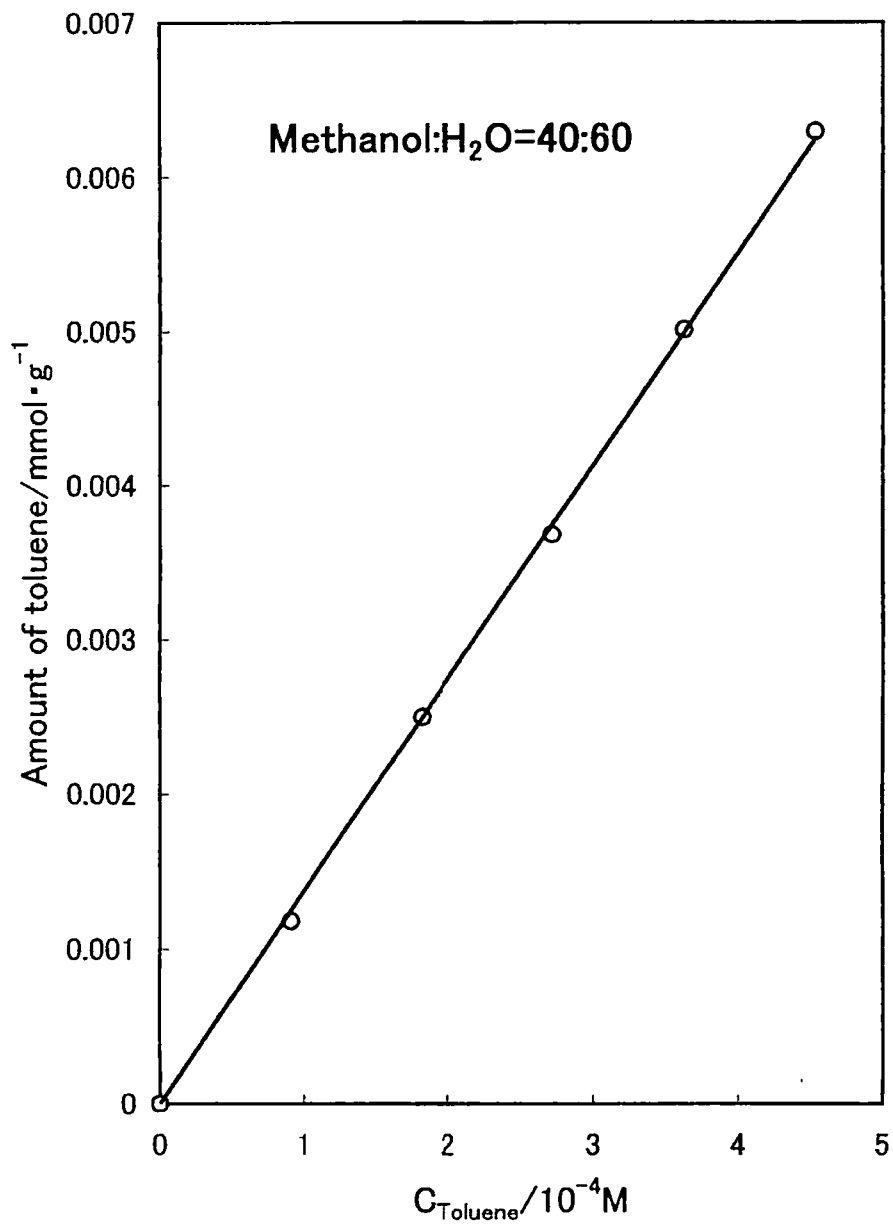


Fig.5-4 Amount of toluene captured by ODS against toluene concentration

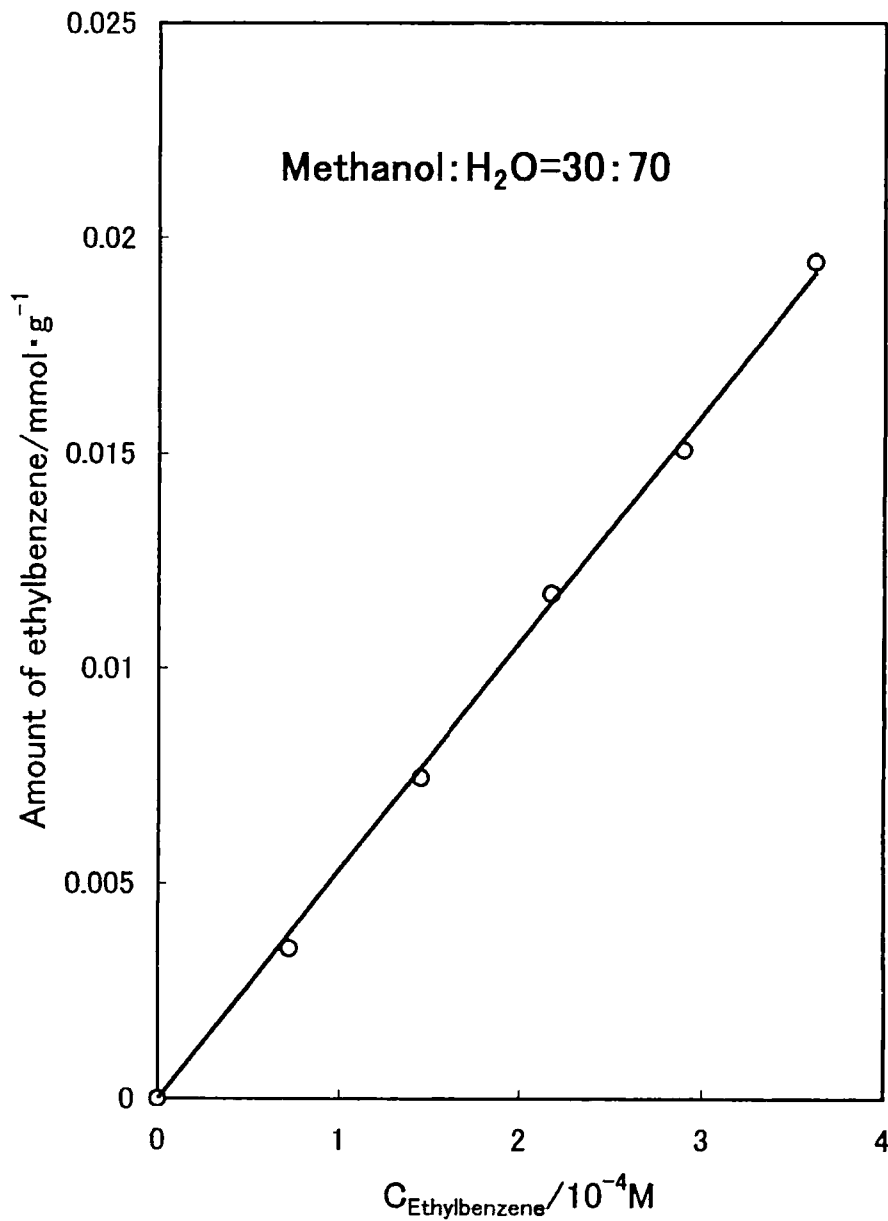


Fig.5-5 Amount of ethylbenzene captured by ODS against ethylbenzene concentration

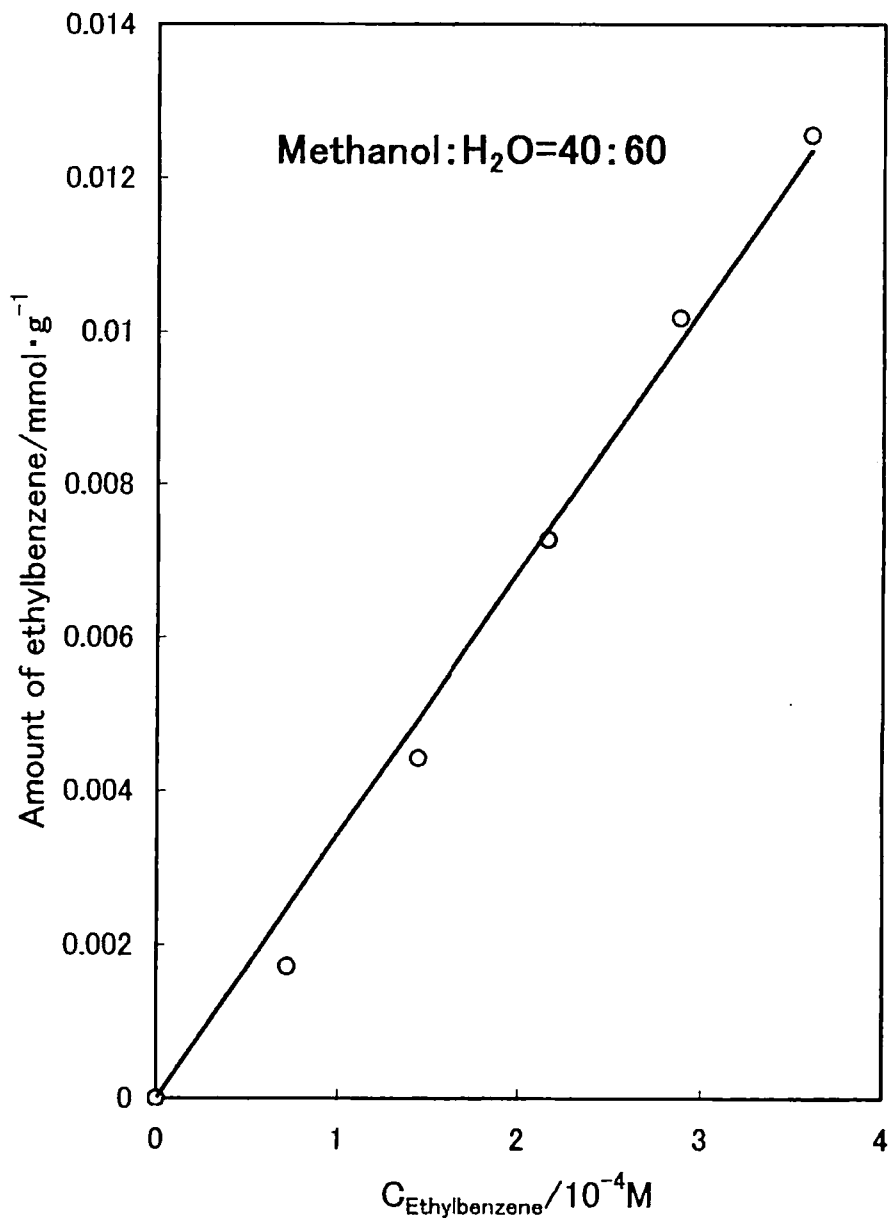


Fig.5-6 Amount of ethylbenzene captured by ODS against ethylbenzene concentration

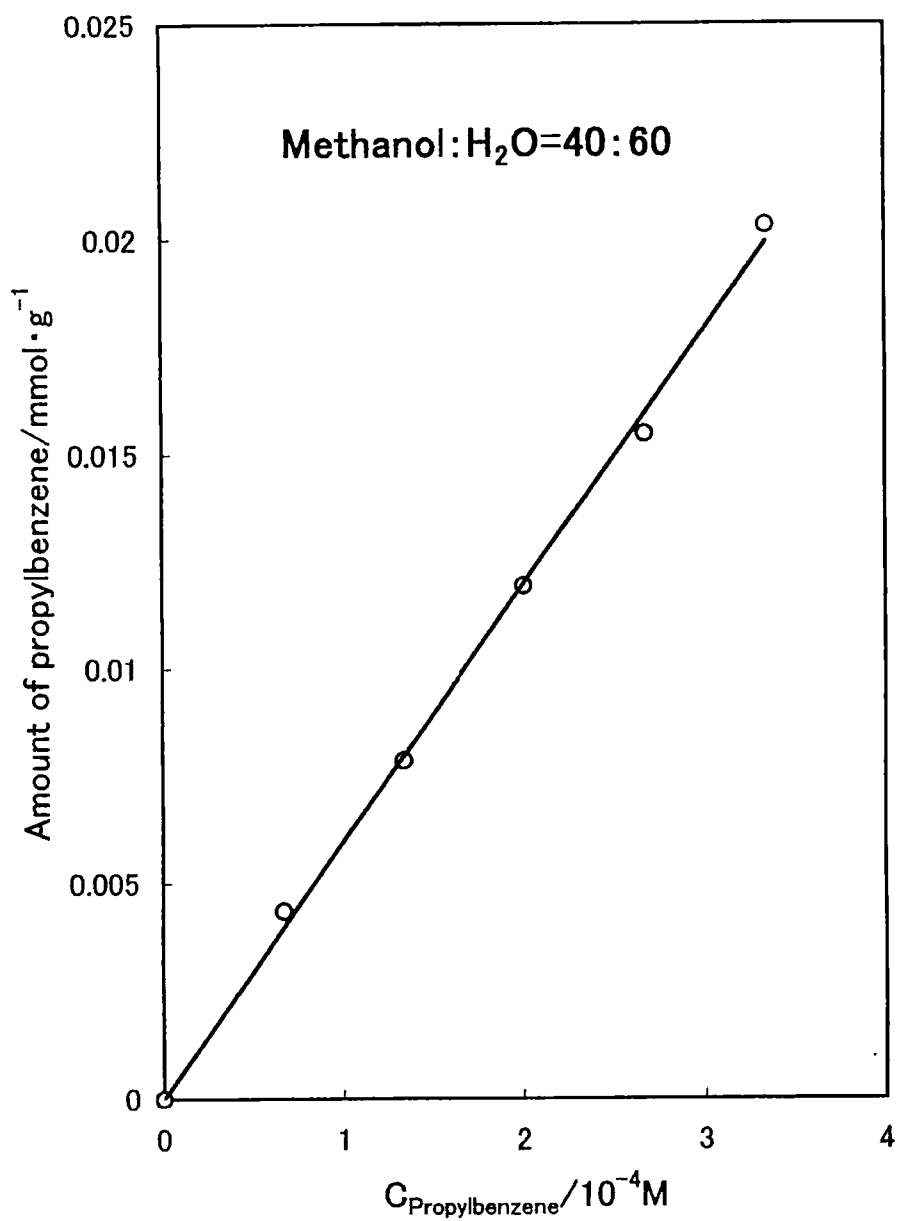


Fig.5-7 Amount of propylbenzene captured by ODS against propylbenzene concentration

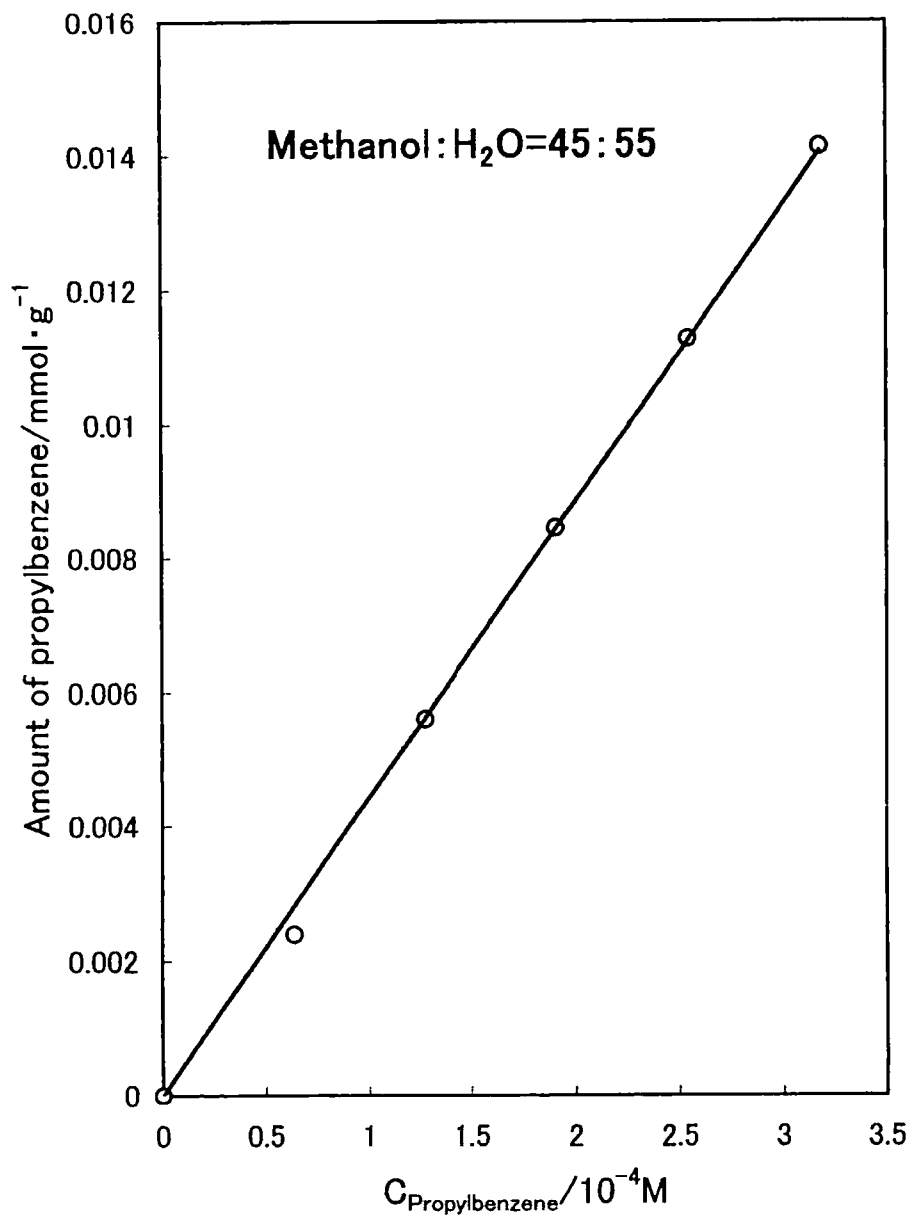


Fig.5-8 Amount of propylbenzene captured by ODS against propylbenzene concentration

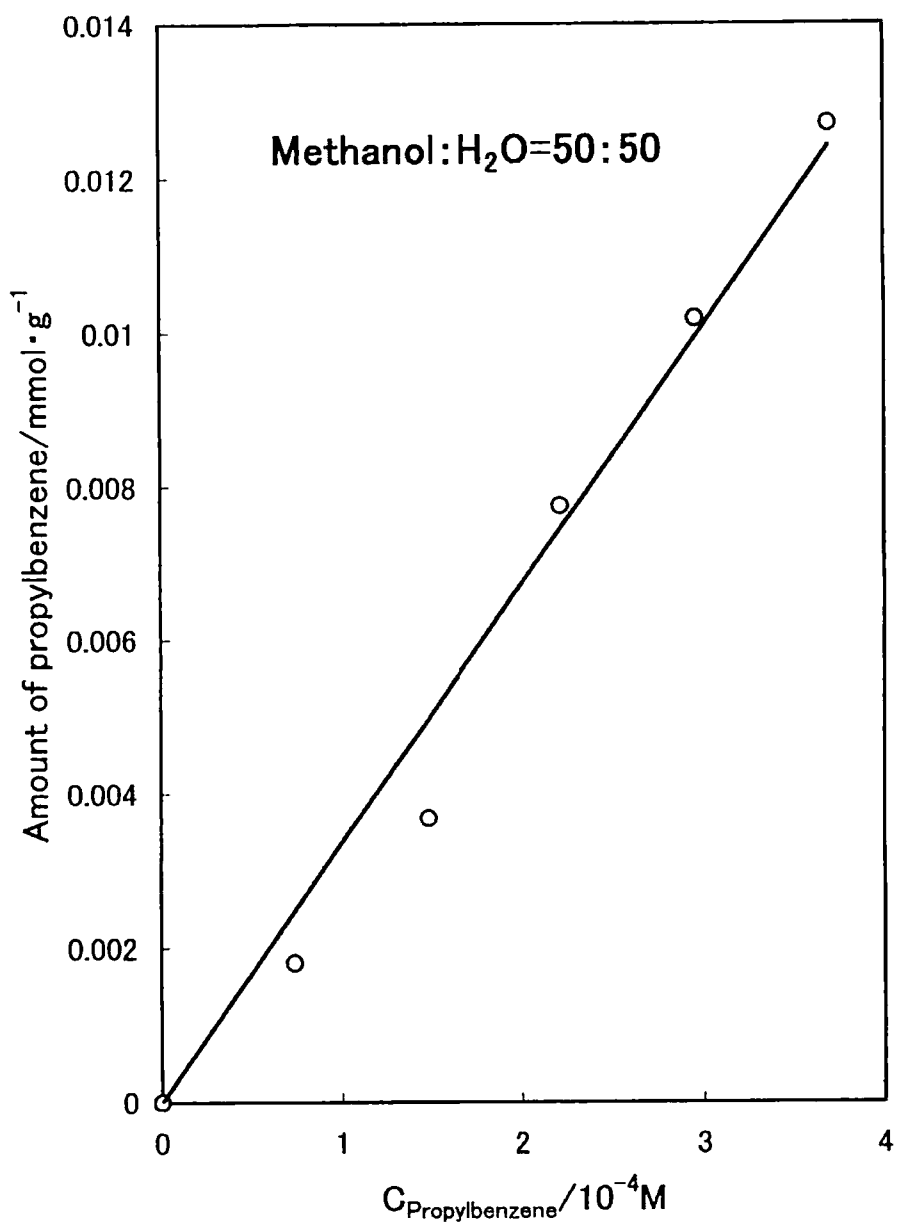


Fig.5-9 Amount of propylbenzene captured by ODS against propylbenzene concentration



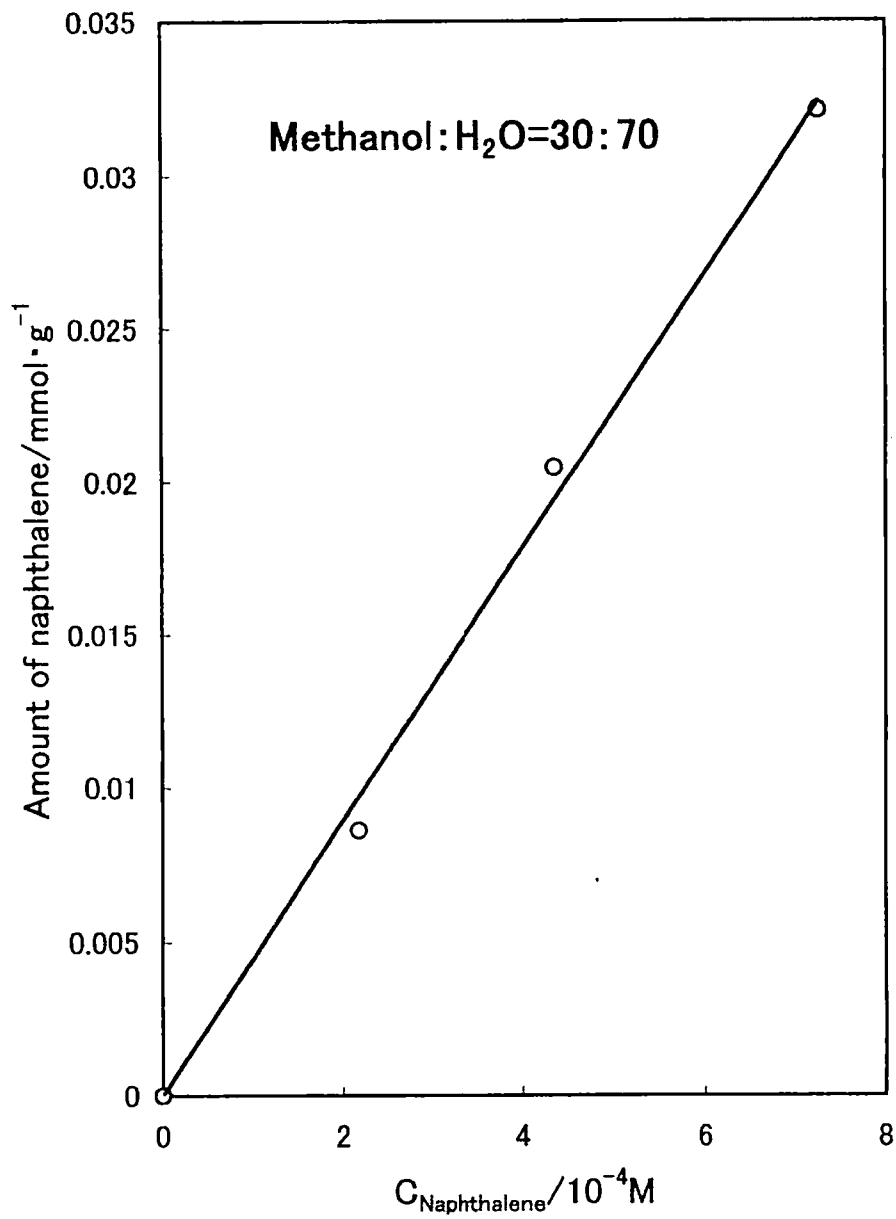


Fig.5-10 Amount of naphthalene captured by ODS against naphthalene concentration

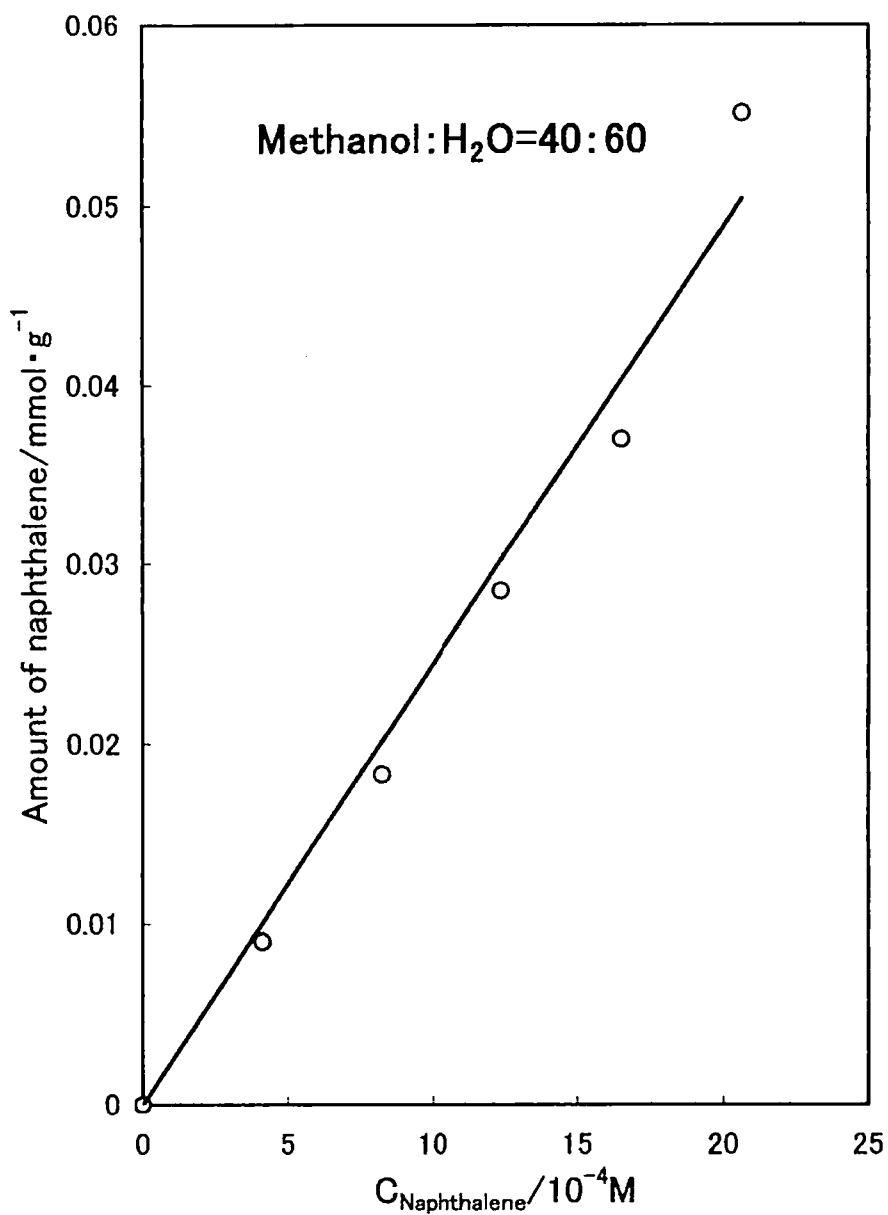


Fig.5-11 Amount of naphthalene captured by ODS against naphthalene concentration

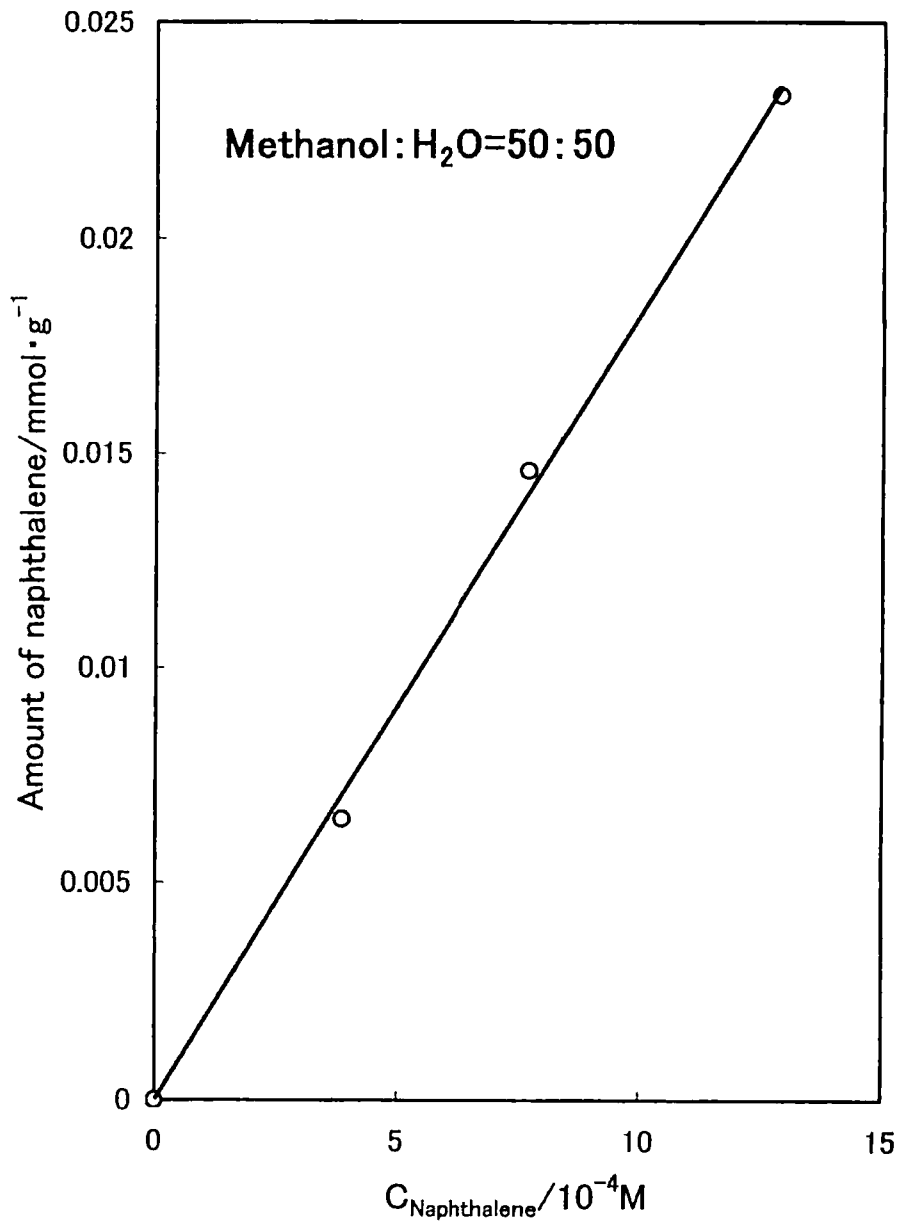


Fig.5-12 Amount of naphthalene captured by ODS against naphthalene concentration

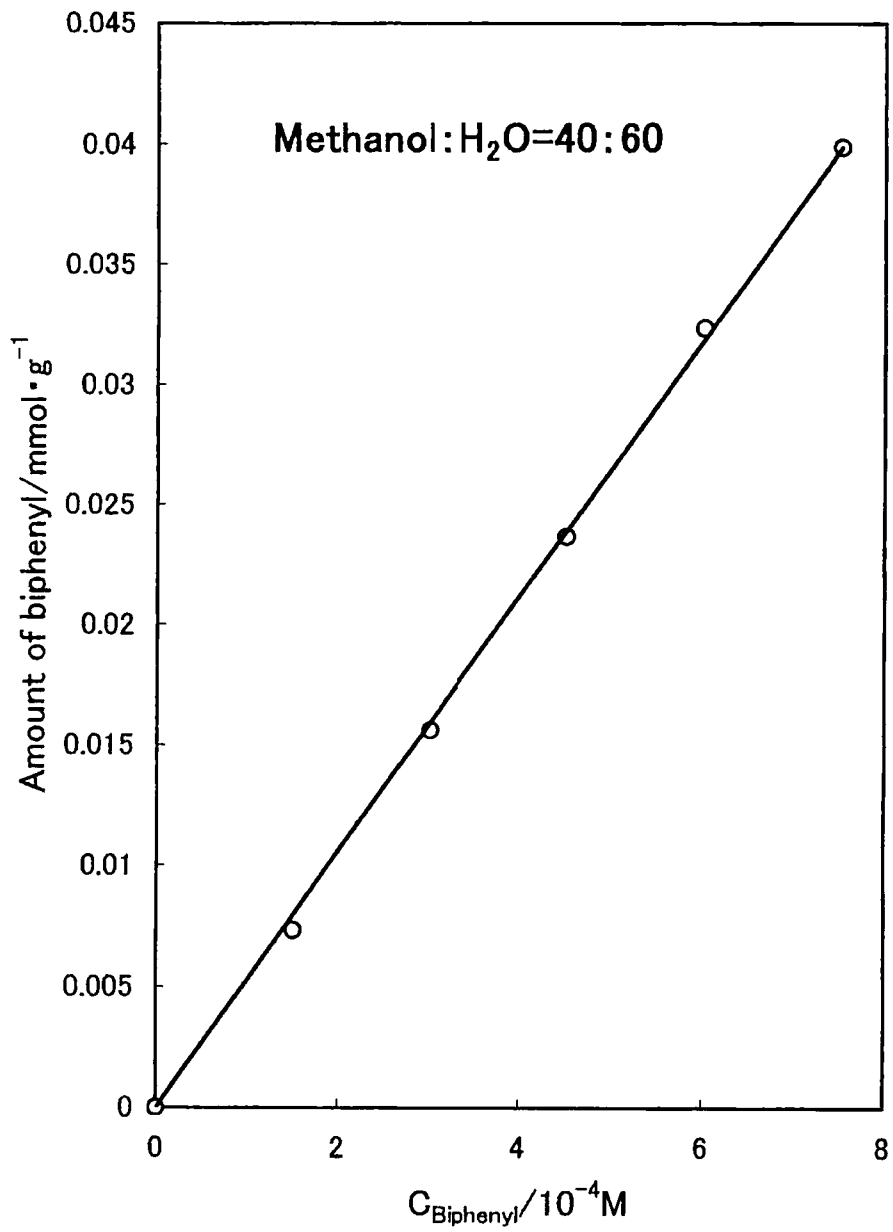


Fig.5-13 Amount of biphenyl captured by ODS against biphenyl concentration

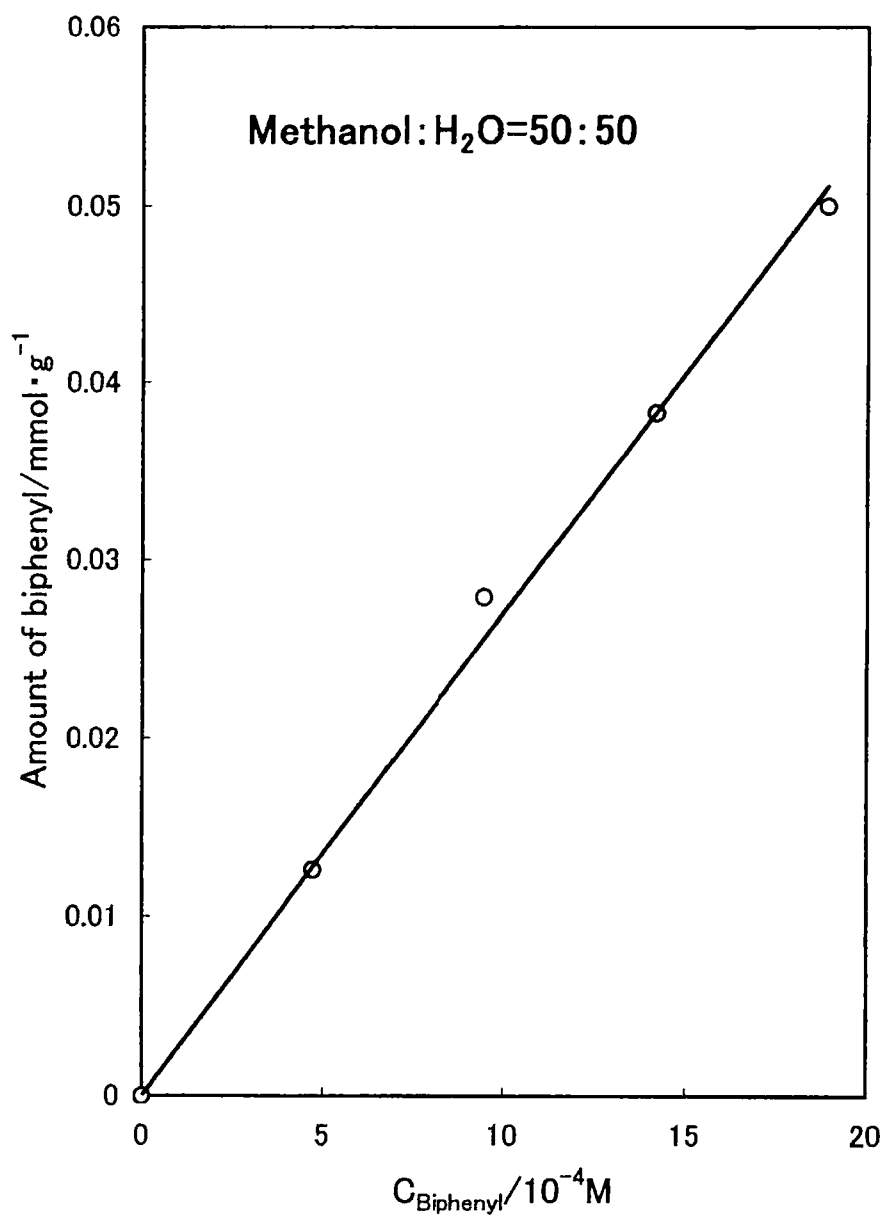


Fig.5-14 Amount of biphenyl captured by ODS against biphenyl concentration

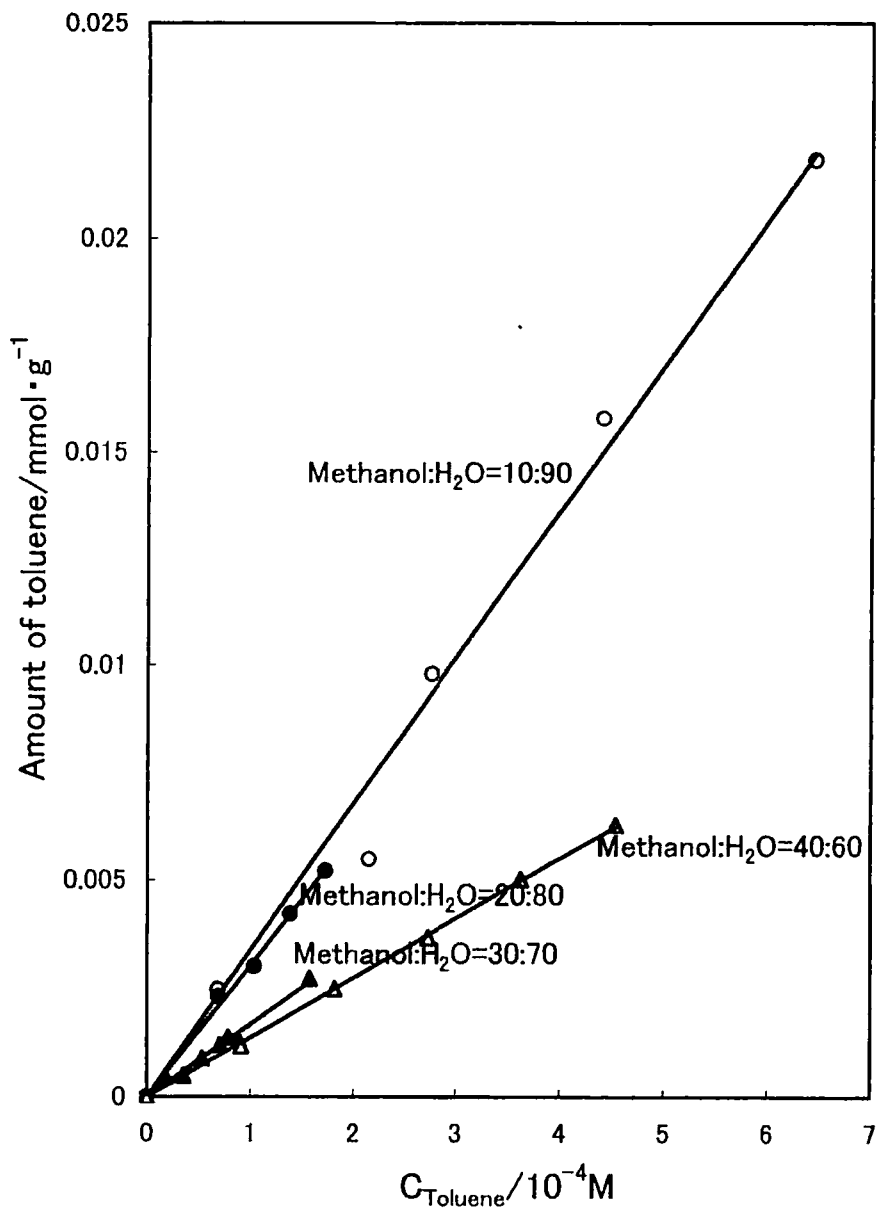


Fig.5-15 Concentration profile of toluene in the different proportion of methanol to H<sub>2</sub>O

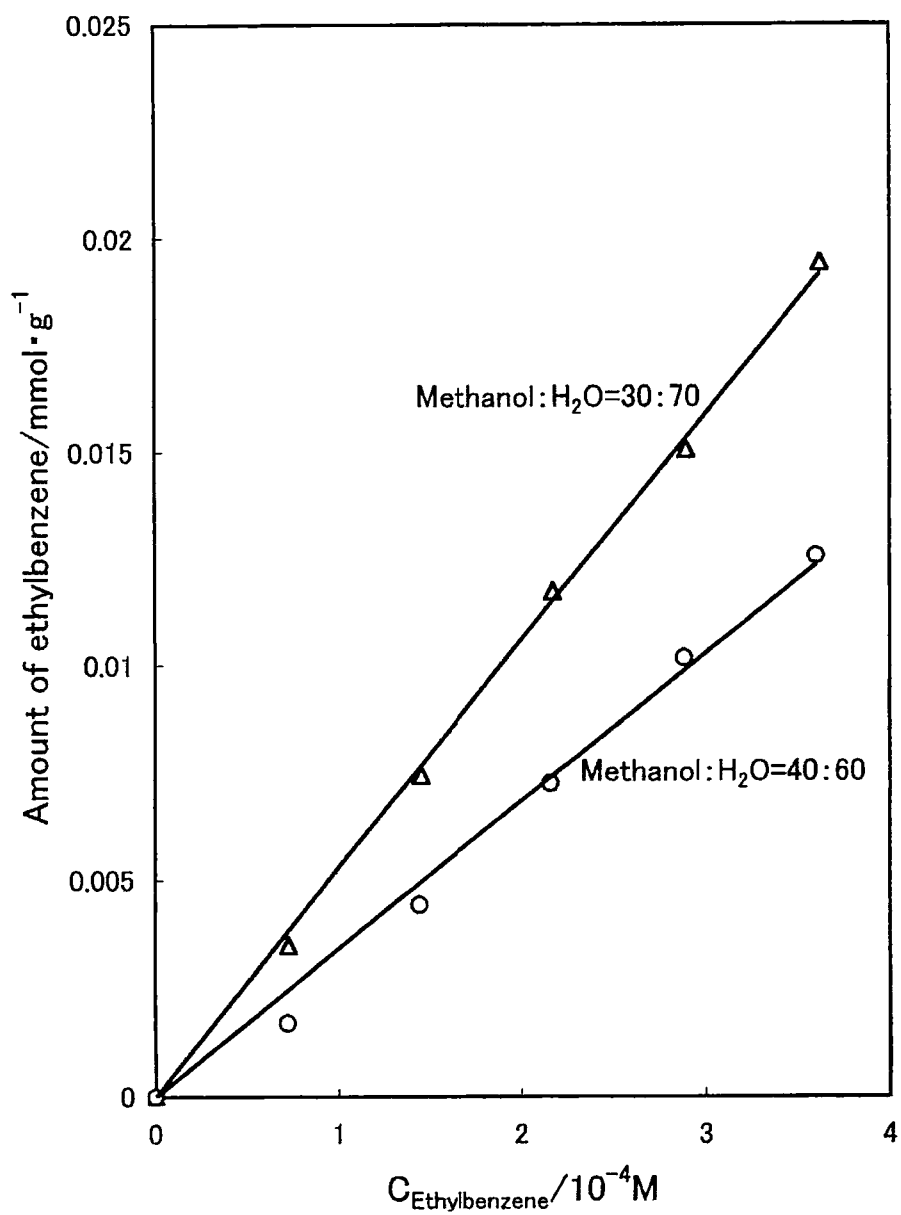


Fig.5-16 Concentration profile of ethylbenzene in the different proportion of methanol to H<sub>2</sub>O

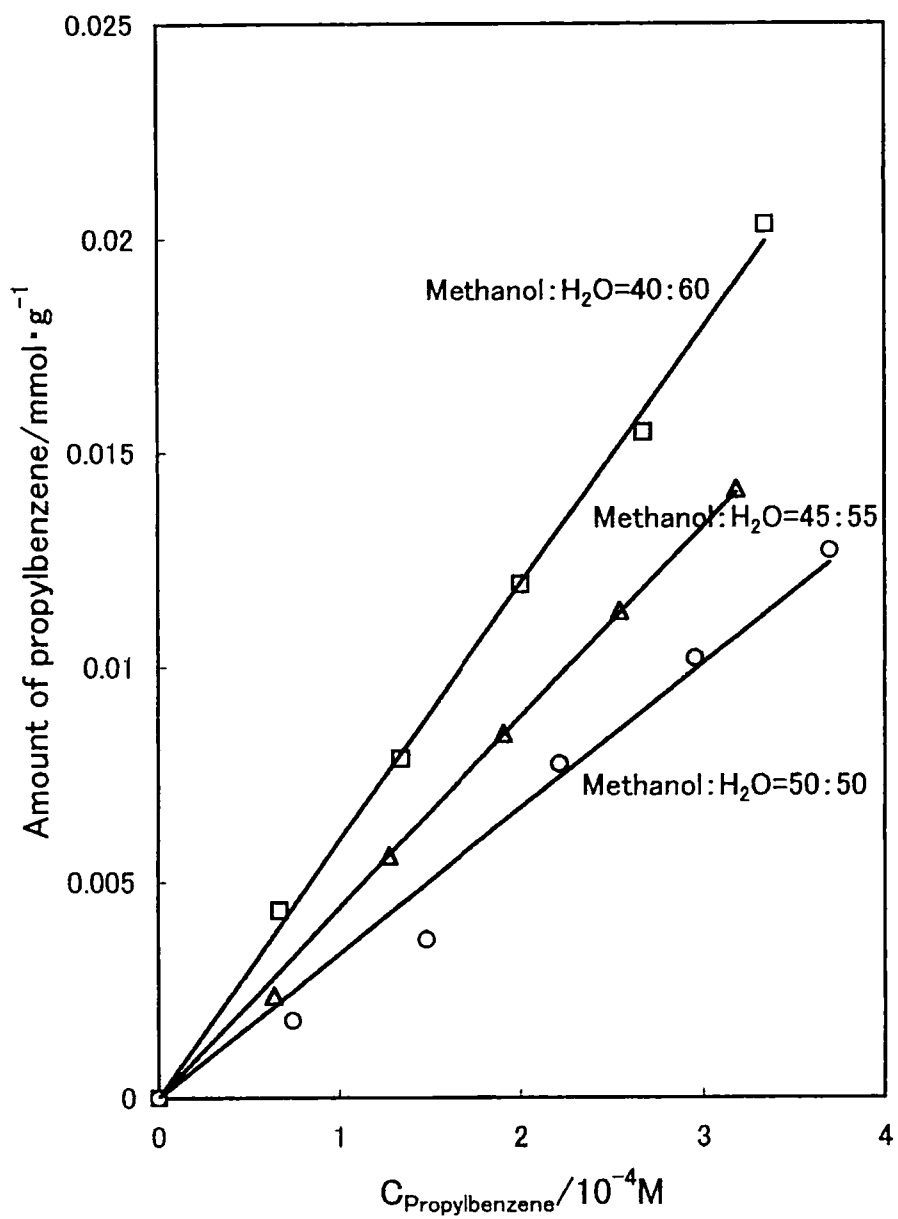


Fig.5-17 Concentration profile of propylbenzene in the different proportion of methanol to H<sub>2</sub>O



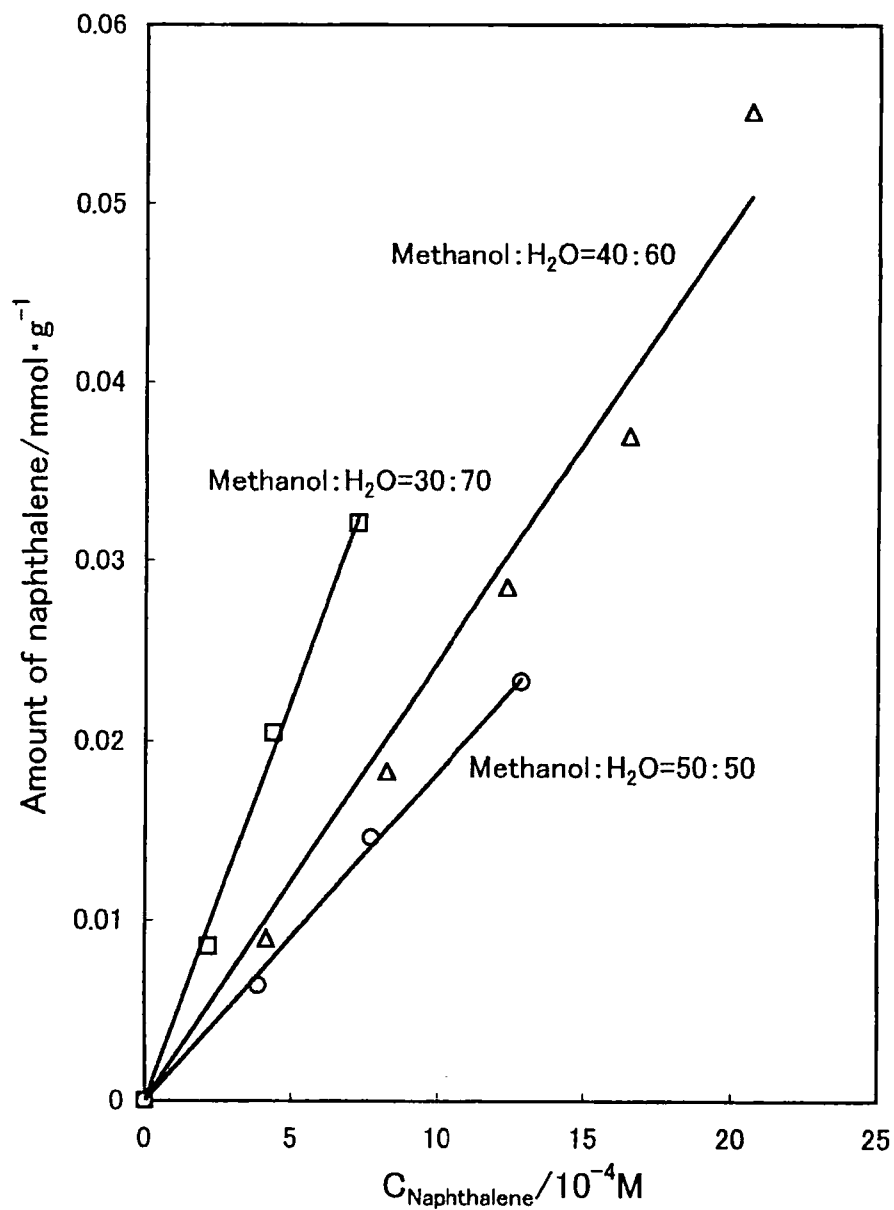


Fig.5-18 Concentration profile of naphthalene in the different proportion of methanol to H<sub>2</sub>O

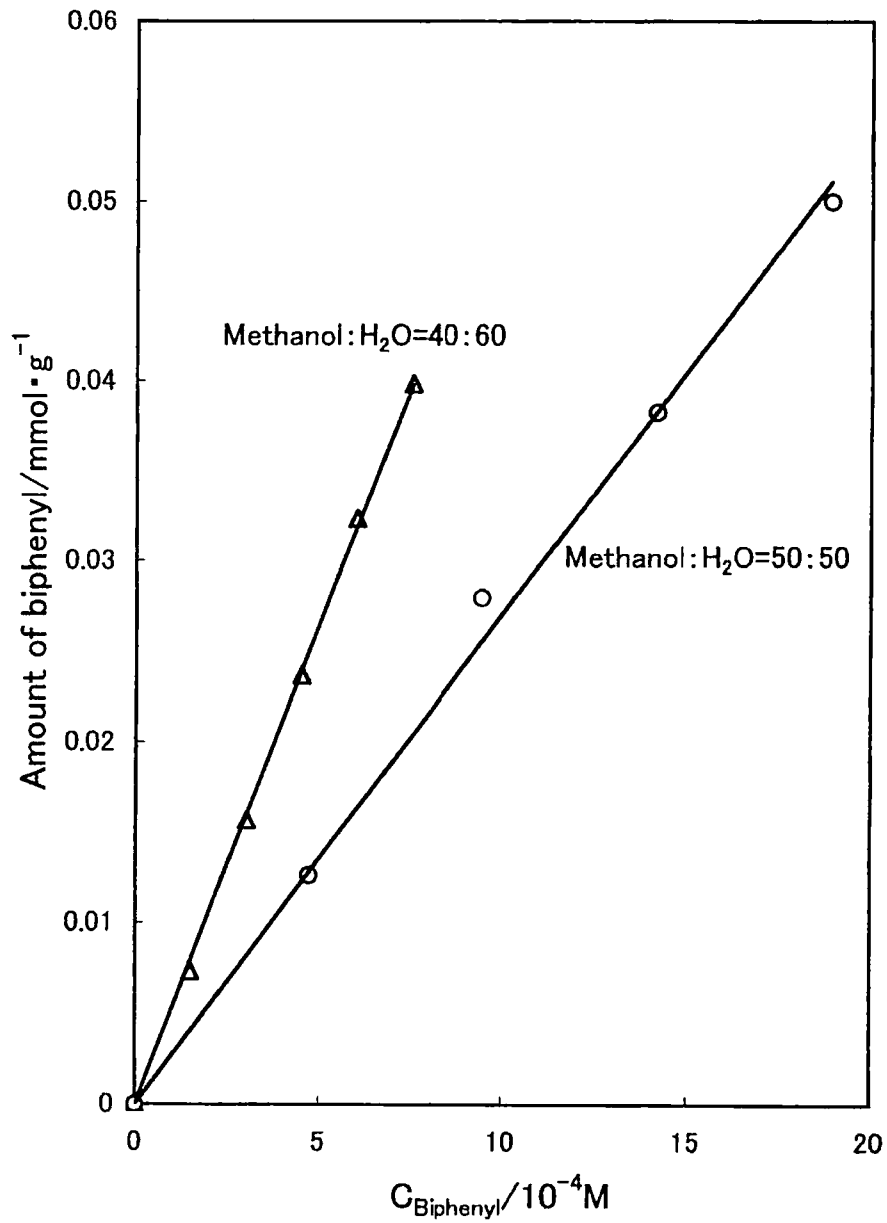


Fig.5-19 Concentration profile of biphenyl in the different proportion of methanol to H<sub>2</sub>O

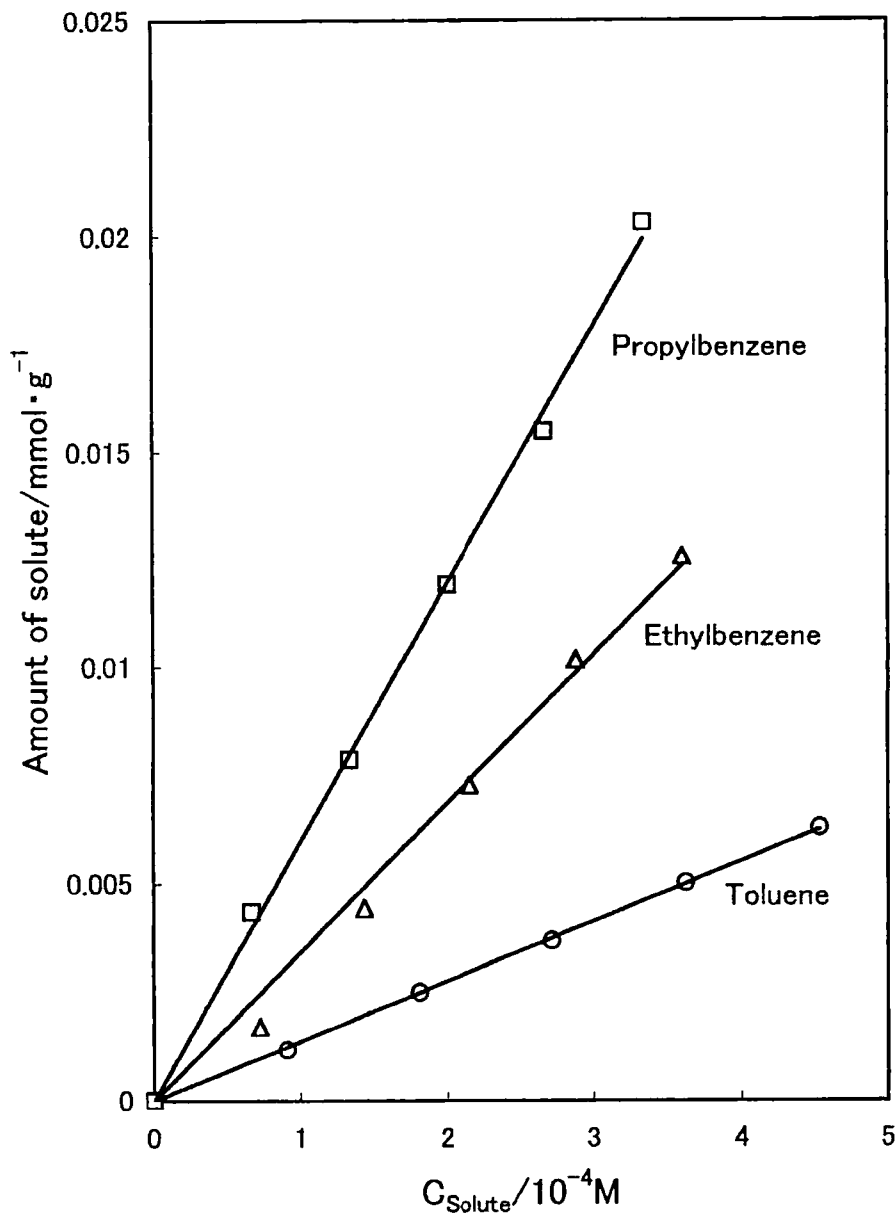


Fig.5-20 Concentration profile of toluene,ethylbenzene, propylbenzene in the same proportion of methanol to H<sub>2</sub>O (methanol:H<sub>2</sub>O=40:60)

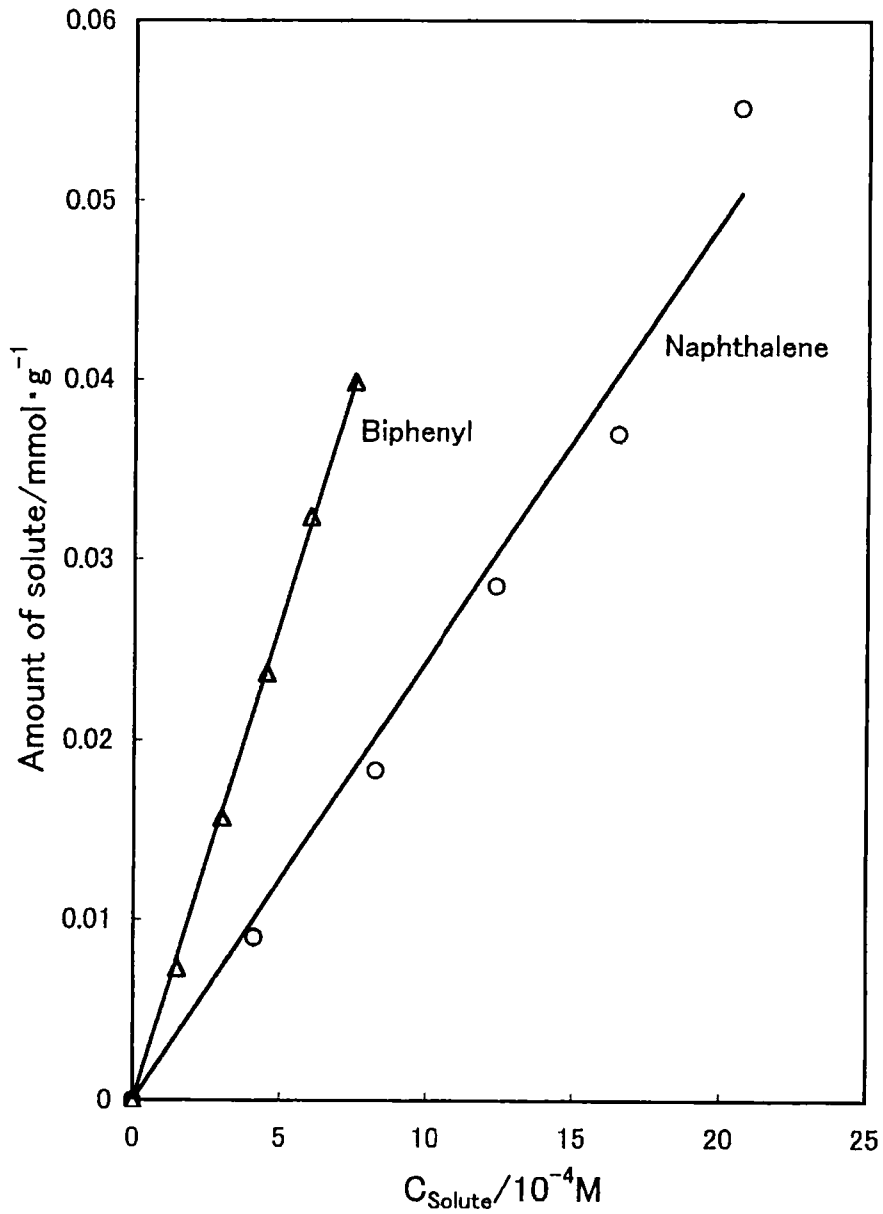
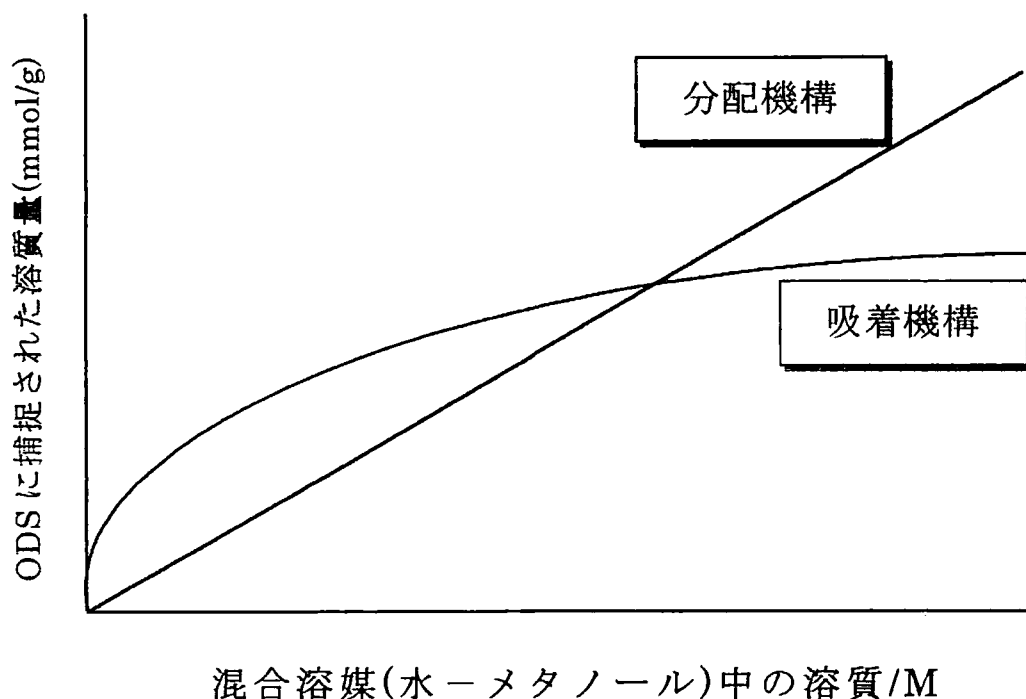


Fig.5-21 Concentration profile of naphthalene, biphenyl in the same proportion of methanol to H<sub>2</sub>O (methanol:H<sub>2</sub>O=40:60)

## 5. 4 結語

本研究は、学界で論争になっている「ODS は液体とみなすことができるか」という疑問を明らかにするために別のアプローチから試みたものである。ODS に対する溶質の保持機構が分配機構か、それとも吸着機構かの決定を溶質の濃度プロフィールを基に判断した。水相中の溶質濃度の増加に対して、ODS 捕捉量の増加が直線的であれば分配機構、非直線的で上に凸の曲線を示せば、吸着機構ということになる。Fig5-1～Fig5-14 のいずれの図においても ODS に捕捉された溶質量は溶質濃度に比例し、しかも、原点を通る直線になっていることが明らかになった。即ち、溶質は、ODS に分配機構で捕捉されていることになる。従って、ODS は液体とみなすことができる。



本研究で得られた結果を以下にまとめた。

- ① メタノール /水(40/60)の結果から、アルキル鎖が長くなると ODS に捕捉されやすくなる。
- ② それぞれの溶質についてみると、メタノールの割合が低下するほど ODS に捕捉されやすくなる。
- ③ ODS 捕捉量は溶質濃度に比例し、原点を通る直線になった。
- ④ 溶質は、ODS に分配（溶解）機構で捕捉されていることを示しているように思われる。
- ⑤ メタノールの割合を低下させれば、吸着機構で捕捉される可能性があるが、濃度プロフィール上に凸を示す結果は現在のところ得られていない。

本研究ではメタノールと水の混合溶媒に溶質を溶かし、一定量の ODS を加えて、平衡に達した後、気相の溶質量をヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定した。このように、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを利用して、水溶液中で起こっている異種溶質間の相互作用に関する情報を得ることができ、ODS に対する溶質の保持機構を明らかにした。本研究により、ODS の有機非電解質に対する捕捉機構は、他の研究によって得られた結果と一致して、分配（溶解）機構であることが判明された。ここで注目すべきことには、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて、水溶液中の溶質の濃度を測ろうとするとき、その溶質の蒸気圧と水溶解度の関係がヘンリー則に従わなければならない。即ち、溶質は揮発性物質でなければならないのである。

本実験では、用いられた有機非電解質の水溶解度の制限のため、メタノールの割合をある範囲内で変えて実験を行ったが、今後は他の有機非電解質（溶質の蒸気圧と水溶解度の関係がヘンリー則に従う場合）についても研究を行い、メタノールの割合を幅広い範囲内で変えて（例えば、メタノールの割合を極端に低下させるなど）、研究を進めたい。

## 参考文献

- 1) R. G. Bogar, J. C. Thomas, J. B. Callis, *Anal. Chem.*, **56**, 1080(1984)
- 2) K. Miyabe, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **72**, 5162(2000)
- 3) K. Ban, K. Jinnno, *Anal. Sci.*, **17**, 113(2001)

## 第6章 陰イオン界面活性剤の新しい定量方法の開発

### 6. 1 緒論

界面活性剤は、いわゆる洗剤と総称され、日常生活では必要不可欠な化学製品である。膨大な量の界面活性剤が生産され、消費されている。界面活性剤には多種多様なものが含まれるが、大別すると、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、中性界面活性剤の3種類に分類できる。このうち、陰イオン性界面活性剤（Anionic Surfactant、以下ASと略記する）は、日本では全部の界面活性剤の約78%を占め、主流になっている。

家庭排水中の界面活性剤は、河川での泡発生の原因物質となっていて、さらに、その毒性による生態系への影響が懸念されている。近年、下水道が整備されて、家庭排水が直接、河川に流れ込むことは少なくなったが、それでも、かなりの濃度の界面活性剤が日常的に含まれている。下水道施設が完備していない地域では、界面活性剤の自然環境に及ぼす影響はかなり大きい。熊本市のように、上水を全面的に地下水に頼っているところでは、地下水の汚染がそのまま上水に影響する。その意味でも、微量といえども、上水中の界面活性剤を常時モニターするのは、地下水汚染を未然に防ぐためにも重要である。

ASを定量する方法は、現在までに多数、報告されている。そのうち、ASを陽イオン性色素でイオン対を形成させ、それを溶媒抽出し、吸光度法で測定する方法が最も一般的である<sup>1-6)</sup>。陽イオン性色素としては、様々なものがあるが、最も一般的なものはメチレンブルー（MB）である。また、抽出に使用する有機溶媒として最も一般的なものはクロロホルムである。日本の公定分析法（JIS）では、このMB-クロロホルム法が採用されている<sup>7)</sup>。しかし、この公定法は、操作に熟練を要し、分析時間が長いばかりでなく、多量のクロロホルムを消費するという欠点がある。しかも、濃縮係数（抽出溶媒の体積に対する試料水溶液の量の比、即ち、この係数が大きいほど、微量のASを定量することができる）は、せいぜい2から3であり、感度の良い方法とは言いがたい。最近、Kogaらは、この公定法を改良して、濃縮係数を10にすることに成功した<sup>6)</sup>。

クロロホルムは、ASのみならず、様々な化学種を抽出する溶媒として優れた効



果を有しているが、それ自体、極めて毒性が強く、人体に対する影響が懸念され、この溶媒の使用は年々、制限される傾向にある。また、クロロホルムの水に対する溶解度が比較的、大きく、100mlの水に0.55mlのクロロホルムが溶けるため、溶媒抽出した後の水相を廃棄することができない。クロロホルムの代わりに、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロエタンなどの溶媒が使用されることもあるが、それらでも、クロロホルムに比べると毒性は弱いけれども、人の健康に対する影響は否定できない。

そこで、クロロホルムのような有機溶媒を一切使わずに、ASを定量する方法の出現が望まれる。現在までのところ、そのような研究はKamayaらによるもの以外に発表されていない<sup>8-10)</sup>。彼らは、ASとRhodamine 6Gのイオン対がPTFE容器の壁に吸着する現象を見出した。試料水溶液に陽イオン性色素Rhodamine 6Gを添加して、強く振り混ぜると、イオン対が容器の壁にほぼ定量的に吸着するから、それをメチルセロソルブで溶離して、吸光光度法で測定するという方法である<sup>9)</sup>。彼らは、その後、MBを陽イオン性色素としてASの一種であるドデシル硫酸塩(DSと略記する)とのイオン対をポリプロピレン製容器の壁に吸着させ、それをエタノールで溶離する方法を提案した<sup>10)</sup>。

Kamayaらの研究<sup>9)</sup>が論文として発表された、ちょうどそのとき、当研究室においても、ガラス製分液漏斗を用いた実験で同様の現象が見出されていた。しかし、ガラス製分液漏斗の場合、ASとMBのイオン対は、純水ではうまくガラス漏斗壁に吸着させることができるが、河川水や水道水では、回収率が極端に低下するという障害が現れ、一時、研究は中断状態にあった。その後、この問題を克服するために、試行錯誤を行った結果、試料水溶液にあらかじめheptaneを少量添加すれば、河川水や水道水にも適用できることが判明した。本研究では、その結果を述べる。

## 6. 2 実験

### 6. 2. 1 試薬

試薬はすべて和光純薬工業製のものを使用した。

直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS と略記) : Na 塩を純水に溶かし、 $10^{-3}\text{M}$  の一次標準溶液を調製し、それを純水で希釈して、 $10^{-5}\text{M}$  の溶液を二次標準溶液とした。

直鎖ドデシルスルホン酸 (DS と略記) : Na 塩を純水に溶かし、 $10^{-3}\text{M}$  の一次標準溶液を調製し、それを純水で希釈して、 $10^{-5}\text{M}$  の溶液を二次標準溶液とした。

メチレンブルー (MB と略記) 溶液 : MB 0.25g を 1000ml の純水に溶かす。

Heptane

硫酸 (1+1)

## 6. 2. 2 器具と装置

容量 300 と 500ml のガラス製分液漏斗を使用した。吸光度は Hitachi 100-50 吸光光度計を使用した。セルは光路長 1cm のものを使用した。

## 6. 2. 3 標準操作

一つの試料を操作するのに容量 500ml のガラス製分液漏斗 2 個を使用する。約  $30\mu\text{g}$  までの AS を含む 300ml までの試料水溶液を分液漏斗にとり、硫酸 (1+1) 3ml、heptane 1ml、MB 溶液 (試料水溶液 100ml につき 3ml) を添加し、分液漏斗を手で約 30 秒から 1 分間、激しく振り混ぜる。その後、分液漏斗をしばらく静置し、振り混ぜによって生じた泡が消えるのを待って (数分間を要す)、漏斗の内容物を第二の分液漏斗に移す。この第二の分液漏斗を第一の分液漏斗のときと同じように、約 30 秒から 1 分間、激しく振り混ぜて (第一の分液漏斗に加えた heptane はほとんど第二の分液漏斗に移行しているから、第二の分液漏斗には heptane を新たに追加する必要はない)、しばらく静置し、内容物を捨てる。第一と第二の分液漏斗の底に残留している少量の MB 溶液を洗瓶の純水を吹き付けて洗い流し、漏斗の脚部の内側に付着している水滴をろ紙で拭う。10ml のエタノールで第一に分液漏斗の内壁を洗い、その洗液を第二の分液漏斗に移して、その壁を洗う。その後で、エタノール相を栓付試験管に移し入れ、その吸光度を 657nm で測定する。

## 6. 3 結果と考察

### 6. 3. 1 吸着特性

AS—MB イオン対のガラス製分液漏斗への吸着の様子を調べるために、DBS 二次標準溶液の 0~10ml を 100 あるいは 300ml の純水に添加して、以下のケースについて実験を行った。

ケース I : MB 水溶液を純水 100ml 当たり 3ml 加えて、30 秒間、分液漏斗を振り混ぜて、内容物を捨てて、10ml のエタノールで漏斗壁を洗い、エタノールの吸光度を測定した。その結果を Fig.6-1A に示す。

ケース II : 純水に heptane 1ml を添加する。その他の条件はケース I と同じである。結果を Fig.6-1B に示す。

ケース III : 100ml の純水に硫酸 (1+1) 3ml を添加する。その他の条件はケース I と同じである。結果を Fig.6-1C に示す。

以上の実験結果をまとめた Fig.6-1 から、以下のことが分かる :

- (1) 硫酸が存在しないときは、吸着曲線は S 字型を示し、DBS の量が増えるにつれて、次第に頭打ちになる。
- (2) S 字型曲線の傾斜は、heptane が存在すると、より急峻になる。
- (3) 硫酸を添加すると、吸着は抑えられ、DBS 添加量に対して吸光度は、ほぼ直線的に増加する。

この実験から、遊離の MB がガラス製分液漏斗の壁に強く吸着することが明らかになった。この吸着現象は、ガラス表面のシラノール基(Si—OH)の解離によって生じた Si—O<sup>-</sup>イオンに起因するものと考えられる。即ち、陽イオン性色素である MB が静電的引力によってガラス表面に吸着すると考えられる。硫酸を添加すると、シラノール基の解離が抑えられ、静電的引力が弱められ、そのために、吸着が抑えられるものと考えられることができる。

ケース IV : Heptane 1ml と硫酸 (1+1) 3ml を純水に添加し、その他の条件は

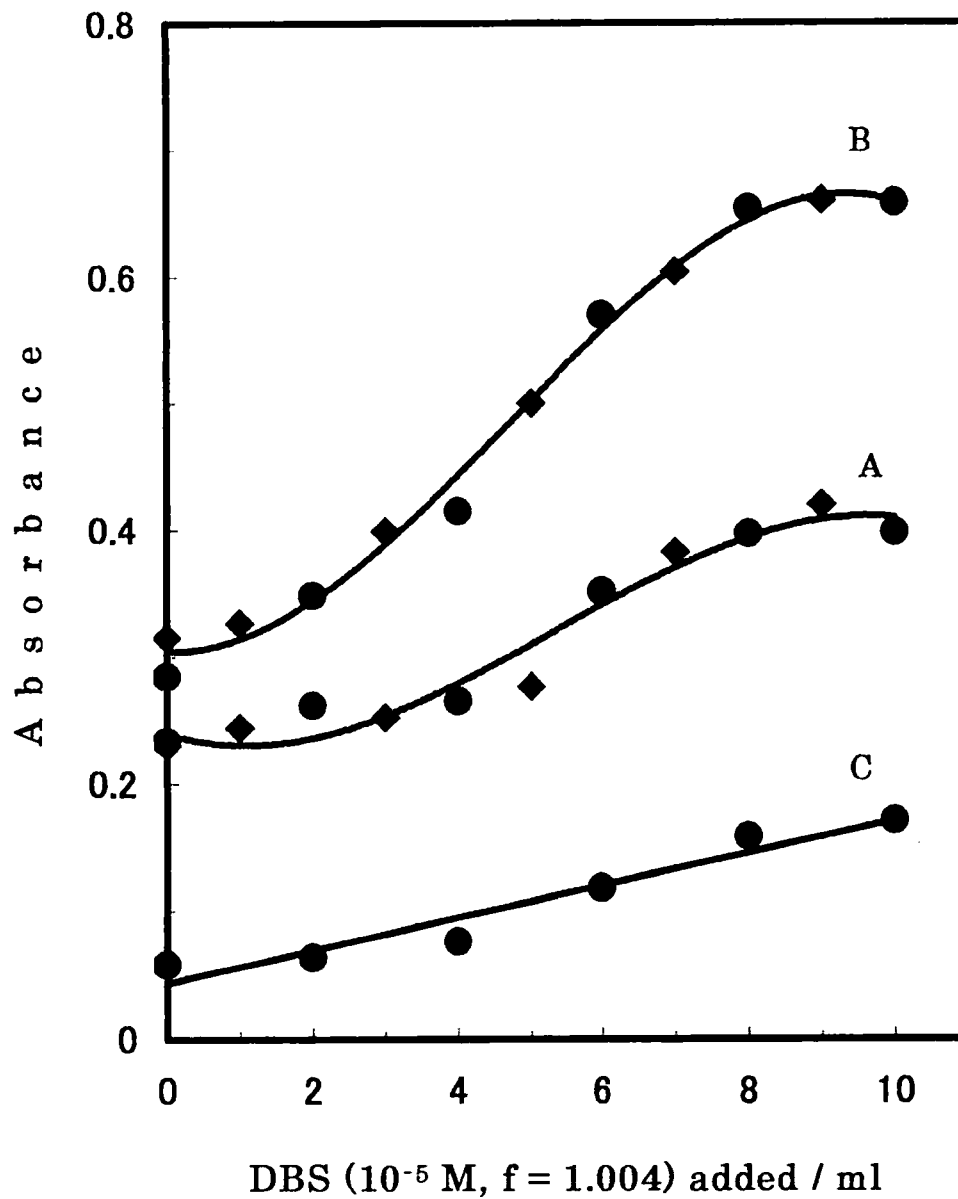


Fig.6-1 Characteristics of DBS adsorption onto glass separatory funnel in the presence of MB. DBS was added to 100(●) or 300ml (◆) of water. A: Neither heptane nor sulfuric acid was added; B: Heptane (1ml) was added; C: Sulfuric acid (3 ml) was added.

ケース I と同じにした。100 と 300ml の純水を用いたときの結果を Fig.6-2 の点線で示す。この場合、ケース I とケース II とは異なって、吸着曲線は S 字型とはならず、上に凸の曲線になった。しかも、水量が 100ml のときと 300ml のときでは、異なった曲線が得られた。

ケース V：“6. 2. 3 標準操作”に記述した方法で実験を行った。即ち、一つの操作を 2 個の分液漏斗を順次、使用して実施した。その結果を Fig.6-2 の実線で示す。ケース IV で観測されたような上に凸の吸着曲線の代わりに、ほぼ直線の吸着線が得られた。これは 2 個の分液漏斗を使用したためである。AS—MB イオン対の吸着は、分液漏斗の壁の全面で起こるのではなく、気—液界面でのみ起こっている。そのことは、実際に、AS 二次標準溶液を 6ml 以上使用したときに、漏斗壁の内側に青いリングとなって肉眼で観測されることから分かる。このように、イオン対の吸着が分液漏斗の壁面の一部でしか起きないために、1 個の漏斗では表面積が十分な広さになく、AS 添加量が増えたときに、そのすべてを壁面で捕捉することができず、そのため、吸着曲線が上に凸になるものと思われる。2 個の分液漏斗用いれば、添加した AS を捕捉するに十分な表面積が得られるものと思われる。

### 6. 3. 2 検量線

Fig.6-2 の実線を基に DBS に対する検量線を最小自乗法で求めた結果、以下の値が得られた：

$$100\text{ml のとき } y = 0.145 + 0.0120 x \quad (\gamma = 0.994)$$

$$300\text{ml のとき } y = 0.229 + 0.0160 x \quad (\gamma = 0.992)$$

ここで、 $y$  は吸光度、 $x$  は DBS の量を  $\mu\text{g}$  で表したものである。

また、DS に対して得られた Fig.6-3 の検量線から、最小自乗法を適用して、以下の値が得られた：

$$100 \text{ ml のとき } y = 0.1425 + 0.0153 x \quad (\gamma = 0.996)$$

$$300 \text{ ml のとき } y = 0.233 + 0.0188 x \quad (\gamma = 0.984)$$

ここで、 $y$  は吸光度、 $x$  は DS の量を  $\mu\text{g}$  で表したものである。

検出限界は、300ml の水溶液の場合で約  $1 \mu\text{g}$  である。

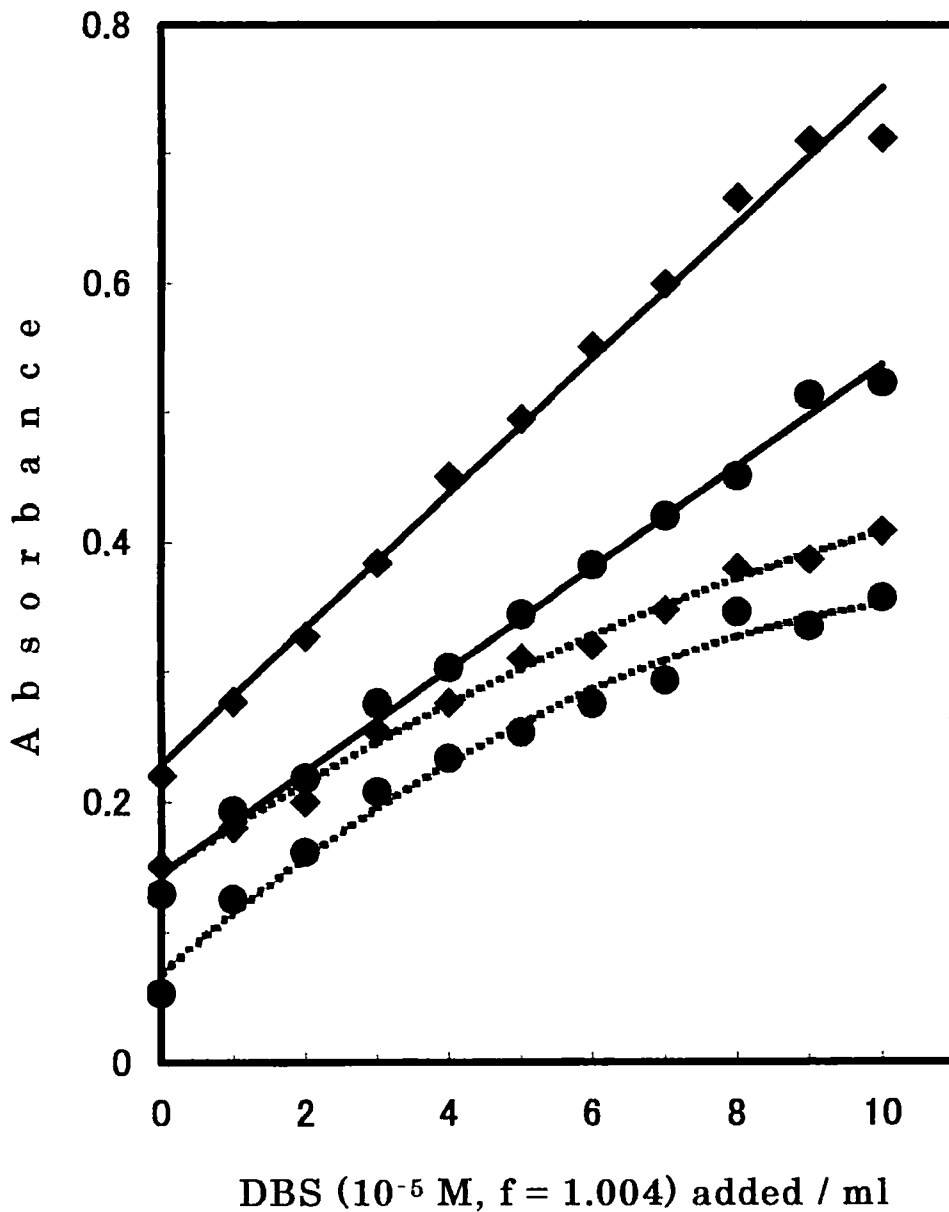


Fig.6-2 Characteristics of DBS adsorption onto glass separatory funnel in the presence of MB. DBS was added to 100(●) or 300ml (◆) of water. Heptane (1ml) and sulfuric acid (3ml) were added together. Dotted line: One separatory funnel was used. Solid line (calibration curve): Two separatory funnels were used in a series.

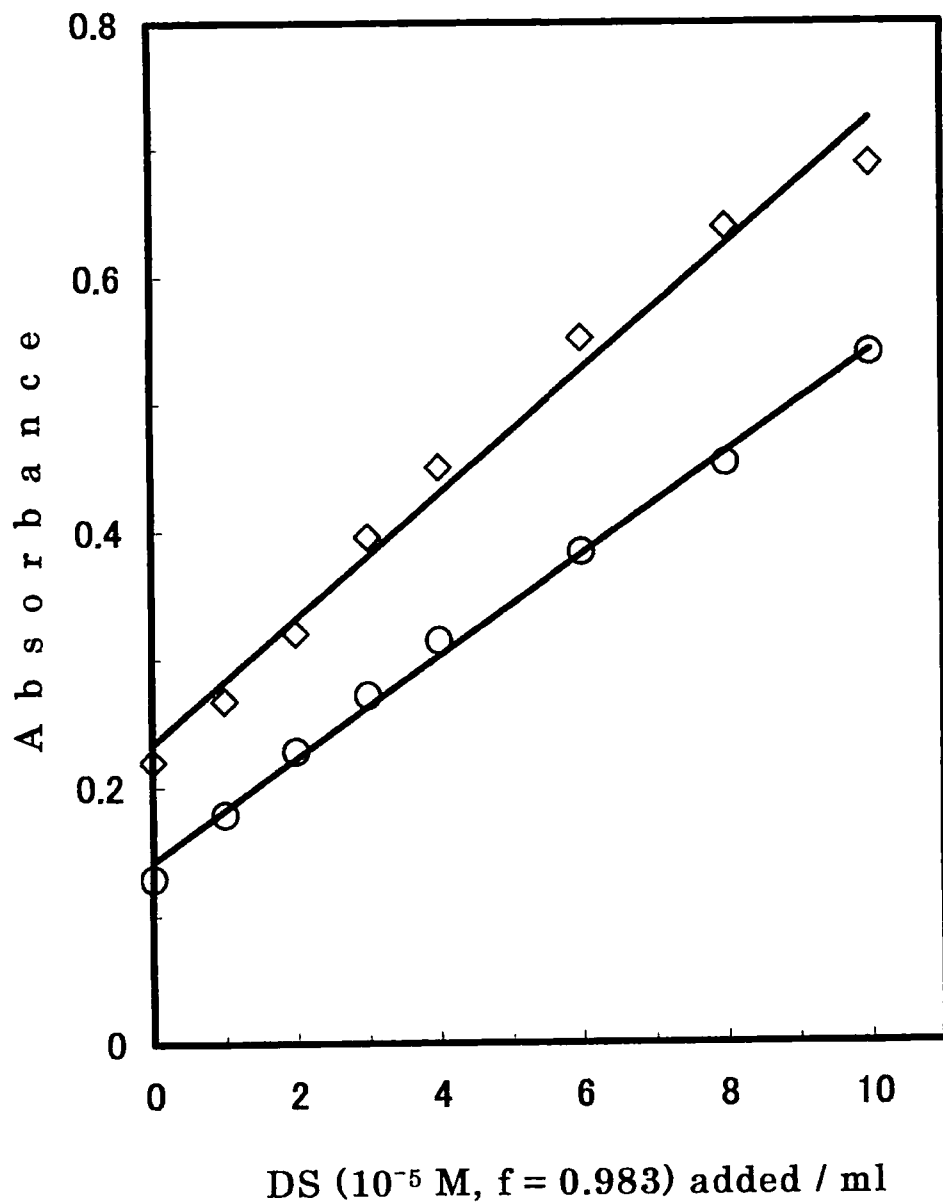


Fig.6-3 Calibration curves of DS prepared in the presence of both heptane (1ml) and sulfuric acid (3ml). (O)100 and 300ml (◇) of water.

### 6. 3. 3 回収率

試料水溶液中に初めに添加した AS が、ガラス製分液漏斗の壁からどの程度回収されたかを調べる目的で以下の実験を行った。

DBS 及び DS の二次標準溶液 4、8、12、16ml を栓付試験管にとり、MB 溶液を加えて、クロロホルム（1 回につき各 5ml）で 3 回抽出した。それぞれの抽出後のクロロホルム相を合わせて、ロータリーエバポレーターでクロロホルムを蒸発させ、その後で、エタノールを加えて内容物を溶かした。この操作によって、添加した DBS 及び DS を 100%回収することができる。エタノール相を吸光光度測定し、モル吸光係数を求めた。その結果、DBS に対しては  $0.987 \times 10^5$ 、DS に対しては  $0.925 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  のモル吸光係数が得られた。これらのモル吸光係数の値に基づいて、分液漏斗壁に吸着している AS の回収率を計算し、以下の値を得た（分液漏斗中の水溶液量を括弧の中に示す）：

DBS の場合 40%(100 ml) 53 %(300ml)

DS の場合 44%(100 ml) 54 %(300ml)

これらの回収率は、通常の溶媒抽出（例えば、クロロホルムを使ったケース）に比べて、かなり低い。しかしながら、このレベルの回収率でも、水溶液中の 10ppb レベルの AS を、有害な有機溶媒を使用しなくても、定量することができる点は、注目に値する。本実験で得られた回収率は、Kamaya ら<sup>10)</sup>による DM のポリプロピレン製容器からの回収率に比べると、ほとんど同程度であることが分かる。本実験では 1 つの試料の測定に 2 個の分液漏斗を用いているが、彼らは、1 つの容器で実験している。この点では、彼らの操作のほうが簡便であるが、彼らは、ポリプロピレン製容器の壁を洗うのに 5ml のエタノールを使用している。これは、本実験で使用したエタノールのちょうど半分であり、従って、彼らの検量線から求めた DS の回収率は本実験のそれとほぼ同じレベルにある。

### 6. 3. 4 実験因子の影響

#### 6. 3. 4. 1 振り混ぜ時間の影響



本実験では、分液漏斗を激しく振り混ぜることによって、溶液中の AS を MB とのイオン対として、漏斗壁に吸着させるから、振り混ぜ時間が重要になる。そこで、ケースIVの実験条件で、DBS 二次標準溶液 8ml を水溶液に添加して、15秒から 8 分間まで、振り混ぜ時間を変えて実験を行った。振り混ぜ時間が 2 分を超える場合は、振盪機 (Iuchi AS-1) を使用した。その結果、振り混ぜ時間が 30 秒を超えると、漏斗壁に吸着している DBS—MB イオン対エタノール溶液の吸光度はほぼ一定値を示した。これから、振り混ぜ時間は 30 秒間で十分であることが分かった。なお、機械的に振盪する場合は、特別な注意が必要であることが判明した。通常、振盪機を使って分液漏斗を機械的に振り混ぜる場合、漏斗は逆さまにして振盪機に取り付け、一定時間、振盪した後、振盪機から漏斗を取り外して、正常な位置になるように分液漏斗をひっくり返すのが一般的であるが、このようにすると、漏斗壁に吸着していたイオン対が溶液相で掻きまわされ、せっかく吸着していたイオン対が漏斗壁から剥離する恐れがある。従って、機械的に振盪する場合は、振盪後、できるだけ速やかに、漏斗を振盪機から取り外すようにしなければならない。このような状況を考慮すると、分液漏斗は手で振り混ぜるのが最適である。

#### 6. 3. 4. 2 Heptane 添加の影響

本研究では、heptane の添加がイオン対を分液漏斗壁に吸着させる際に、極めて重要な要素になっている。そこで、ケースVの実験条件で、DBS 二次標準溶液を一定量(5ml)用いて、heptane を 0、0.5、1.0、2.0ml 添加して、分液漏斗壁に吸着しているイオン対のエタノール溶液の吸光度を測定した。その結果を Fig.6-4 に示す。この図から分かるように、heptane を 0.5ml 添加しただけでも著しい吸着増進効果が認められるが、本実験では、300ml の試料に対して heptane を 1ml 添加した。

Heptane に代わる溶媒として、hexane、octane、cyclohexane、1-octanol の 4 種類の溶媒について、それらのイオン対吸着効果を調べた。1-octanol を除いて、他の溶媒では、1ml を添加した。1-octanol の場合、1 と 2ml を加えた。水溶液の量は 300ml、また、DBS 二次標準溶液は 5ml を用いた。実験結果を Table6-1 に

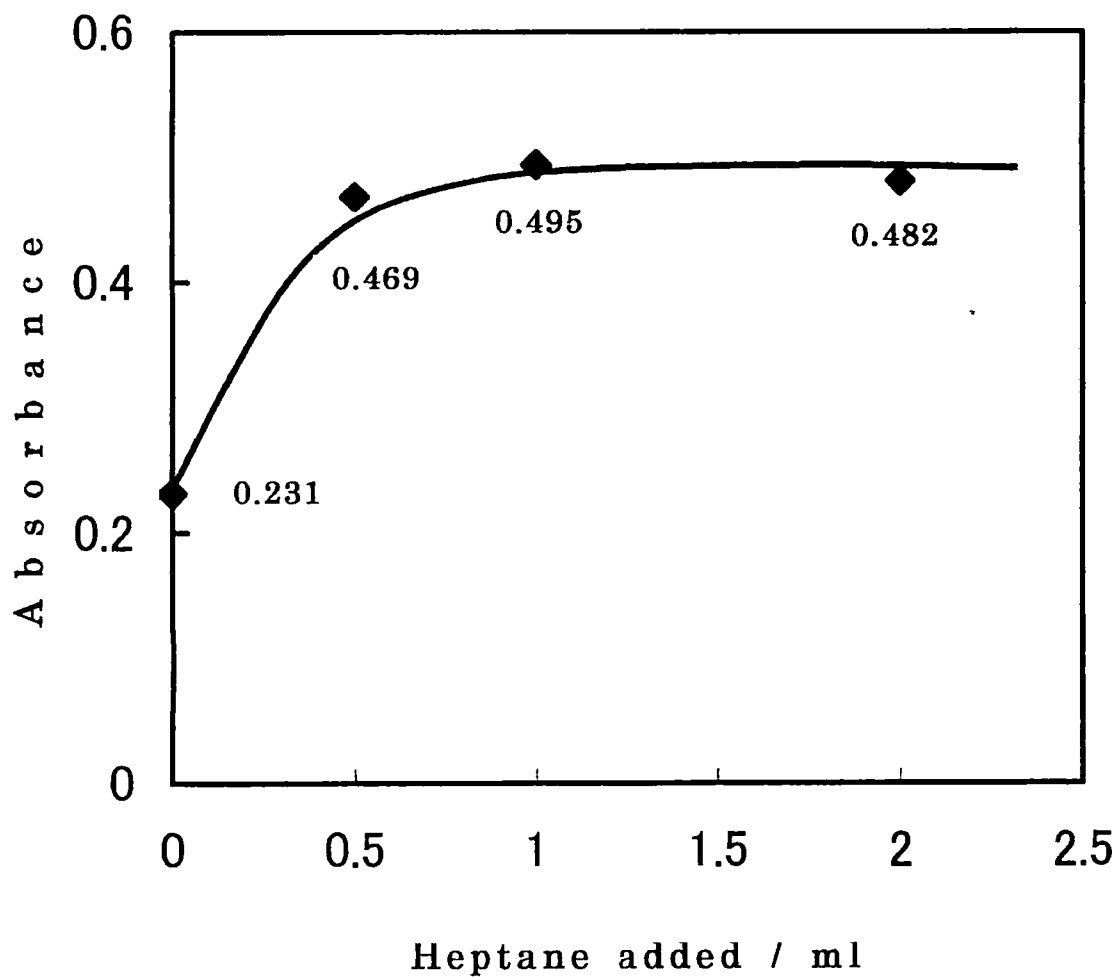


Fig.6-4 Effect of heptane. Heptane was added to 300ml of water containing  $16 \mu\text{g}$  DBS. The absorbance measured is indicated near the symbol.

Table6-1 Effect of organic solvents on promoting adsorption of DBS-MB associate onto glass separatory funnel<sup>a</sup>

Organic solvent used <sup>b</sup>	Absorbance
hexane	0.475
heptane	0.495
octane	0.425
cyclohexane	0.388
1-octanol	0.134 (0.109)

- a. A 5ml aliquot of the DBS working solution was added to 300ml of water.
- b. An 1ml portion of the solvent was added except for 1-octanol, where either 1 or 2ml was used (the absorbance obtained using a 2ml portion is given in the parentheses).

まとめた。

1-Octanol の結果を見ると、得られた吸光度はブランク値よりもむしろ小さく、しかも、吸光度は、この溶媒を 1ml 添加した場合に比べて、2ml 添加した方がかなり低いことが分かる。しかも、分液漏斗を振り混ぜた後の 1-octanol 相は、わずかに青色を呈していた。このことから判断して、1-octanol はクロロホルムと同様、イオン対の抽出に作用しているものと思われる。即ち、1-octanol は AS—MB の弱い抽出剤である。

Octane を除いた 4 種類のアルカンについて Table 6-1 から以下のことが分かる。DBS—MB イオン対を分液漏斗壁に吸着させる効果は、heptane が最も大きく、hexane と octane は、heptane とほぼ同じ程度であるが、効果としては、わずかに小さく、cyclohexane は最も効果が小さい。

#### 6. 3. 4. 3 硫酸の影響

Heptane が AS—MB イオン対を分液漏斗壁に吸着するのを促進する役目を果たすのに対して、硫酸は遊離の MB が漏斗壁に吸着するのを妨げる役目をする。AS を含む試料水溶液に過剰の MB 溶液を加えて、分液漏斗を振り混ぜたとき、AS—MB イオン対のみならず、遊離の MB も漏斗壁に吸着する。しかも、エタノールはイオン対と遊離の MB を同じように溶かすから、遊離の MB が漏斗壁に強く吸着されると、吸光度を測定するときに、ブランク値が高くなりすぎて、精度の良い測定ができなくなる。そこで、硫酸を添加することによって、遊離の MB がどの程度、効果的に漏斗壁に吸着するのを防ぐことができるかを調べるのは極めて重要である。

ケース V の実験条件で、AS を添加せずに硫酸の影響を調べた。その結果を Fig. 6-5 に示す。100ml の水溶液に硫酸 (1+1) を 0.25ml 加えるだけで、ブランク吸光度の値が著しく低下することが分かる。ブランク値は、硫酸添加量の増大につれて、ますます低下し、一定値に達することはなかったが、実用的には、100 及び 300ml の試料水溶液に対して 3ml を添加すれば良好な結果が得られることが判明した。

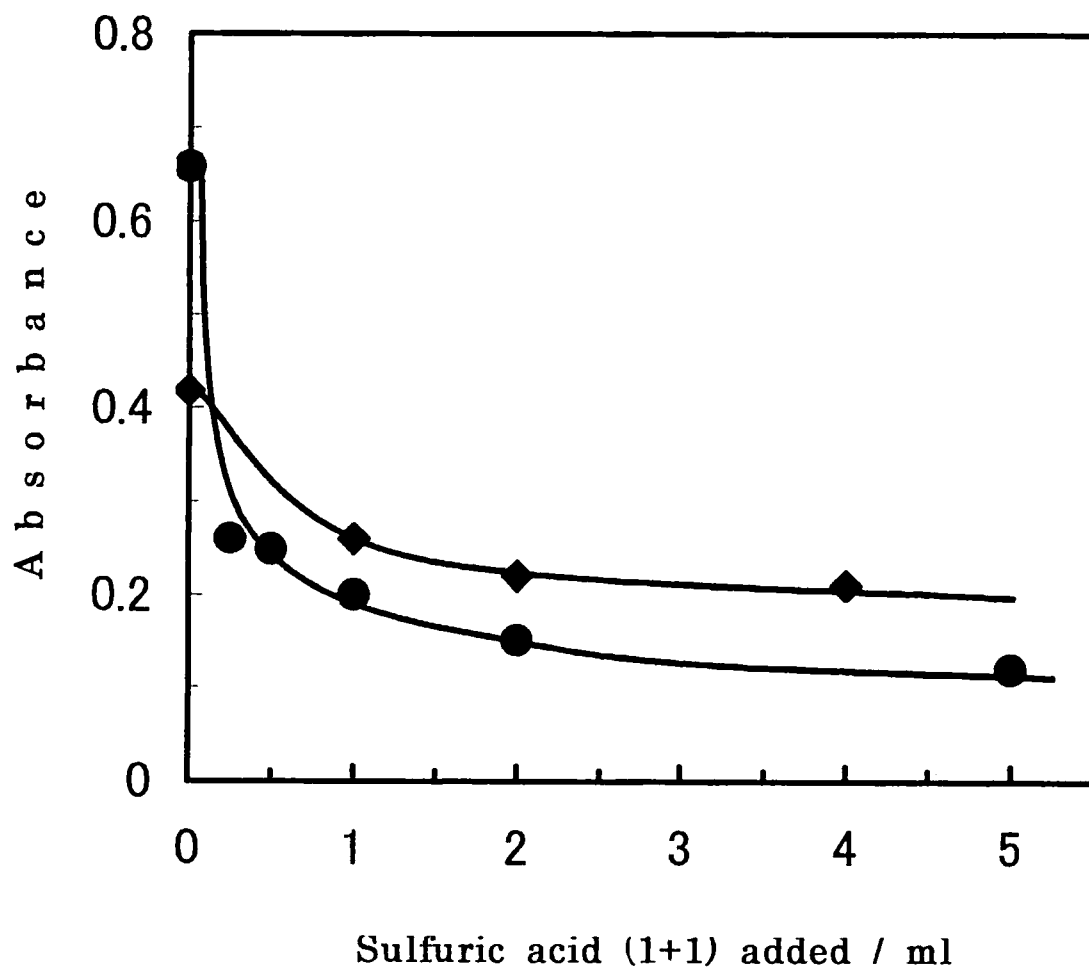


Fig.6-5 Effect of sulfuric acid on adsorption of MB onto glass separatory funnel in 100(●) and 300ml (◆) of water in the absence of AS.

### 6. 3. 5 妨害イオンについて

分析方法は、実際の試料に適用することによって、初めて確立される。現実の試料には、様々な成分が共存し、目的成分の定量分析を妨げる可能性がある。本研究で対象としている AS—MB イオン対を利用する分析方法の場合、妨害成分はおおむね予想できる。そこで、次の 6 種類の妨害成分について、それらの影響を調べた。即ち、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  である。100ml の水溶液を用い、DBS 二次標準溶液 3ml（これは  $9.8\mu\text{g}$  に相当し、濃度では約 0.1ppm に対応する）を添加し、“6. 2. 3 標準操作”に記述した方法で実験を行った。結果を Table6-2 に示した。

$\text{ClO}_4^-$  と  $\text{SCN}^-$  はかなり大きな正の妨害を示した。それに対して、 $\text{NO}_2^-$  はかなり大きな負の妨害を示した。 $\text{NO}_2^-$  が  $10^3$  ppm 存在するとき、水溶液から黄色の  $\text{NO}_2$  ガスが発生するのが認められ、吸光度はブランク値と等しくなってしまった。 $\text{Cl}^-$  の場合、 $10^4$  ppm 存在するとき、分液漏斗壁を洗浄したエタノール相が白濁するのが認められた。しかし、エタノール相を栓付試験管に移し、約 30 分間、静置すると、白い沈殿が試験管の底に沈んで、上澄み液は透明になり、吸光度測定が可能となった。

一般に AS の測定に用いられている MB とのイオン対を利用した溶媒抽出法<sup>3)</sup>に比べて、本研究で開発された方法は、妨害成分に対して許容範囲が高いということが分かる。例えば、塩化物イオンの場合、従来の溶媒抽出法では、 $0.5\text{MCl}^-$ （これは約  $1.8 \times 10^4$  ppm の  $\text{Cl}^-$  に相当する）は、AS の約 10ppm に相当する妨害を示す。これに比べて、本法は、妨害の程度が格段に小さく、海水試料（ $\text{Cl}^-$  が 0.5M 程度、含まれている）に適用する場合、試料を 2 から 3 倍、純水で希釈するだけで、塩化物イオンの妨害を受けることなく AS を測定できる。

### 6. 3. 6 水道水及び河川水試料への適用

水道水及び河川水の 100 及び 300ml を用いて、その中に含まれている AS を本法で定量した。河川水試料として、熊本大学の裏手の白川の水を採取し、それをガラスファイバー繊維のろ紙（Advantec GF-75、孔径  $0.3\mu\text{m}$ ）でろ過したもの

Table 6-2 Effect of diverse ions on the determination of 9.8  $\mu$  g of DBS<sup>a</sup>

Diverse ion (added as)	Concentration/ppm	Found / $\mu$ g
Cl <sup>-</sup> (NaCl)	10 <sup>4</sup>	12
	10 <sup>3</sup>	9.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	10 <sup>3</sup>	11
	10 <sup>2</sup>	9.8
I <sup>-</sup> (KI)	2 × 10 <sup>2</sup>	20
	10 <sup>2</sup>	9.9
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (NaClO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O)	10 <sup>2</sup>	11
	10	10
SCN <sup>-</sup> (KSCN)	10 <sup>2</sup>	14
	10	9.8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (NaNO <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup>	0
	10 <sup>2</sup>	2.1
	10	9.8

- a. A 3.0ml aliquot of the DBS working solution (10<sup>-5</sup>M, f = 1.004) was added to 100ml of water: 0.1ppm as DBS.

を使用した。また、水道水試料は、当研究室に供給されている上水を 30 分間以上、流した後、ろ過せずに、そのまま使用した。測定結果を Table6-3 にまとめた。試料量が 100ml のときと 300ml のときとでは、分析結果に厳密な比例関係が成立していないが、それは、試料の液量が少ないときは、分析値の標準偏差が大きいためである。従って、300ml の試料について分析した値の方がより信頼できる。

分析結果から、当研究室に供給されている上水中には、かなりの濃度の AS が含まれていることが分かる。熊本の上水は全面的に地下水に頼っているから、地下水の中に 20ppb レベルの AS が含まれていることを意味している。この値を、例えば、Koga ら<sup>9)</sup>の結果と比較すると、熊本の水道水中の AS の濃度は、彼らの分析した水道水（恐らく、北九州市）よりもかなり低いということが分かる。しかし、熊本の上水中の AS 濃度が他の地方のものに比べてかなり低いからといって、安心できない。なぜならば、他の地方では、河川水を浄水したものが水道水として供給されているのに対して、熊本市では地下水が供給されているから、熊本の地下水の汚染状況がかなり深刻な状況にあるという事実が明らかになった。

### 6. 3. 7 溶媒抽出に依らない AS の分析法について

#### 6. 3. 7. 1 概観

溶媒抽出に依存しない AS の分析法をはじめて提案したのは Kamaya ら<sup>8)</sup>であり、彼らは、陽イオン性色素を相手イオンとして用いて、AS とのイオン対を形成させ、溶液を振り混ぜることによって、容器壁にイオン対を吸着・捕集することに成功した。彼らは、ボロシリケートガラス、ポリプロピレン、PTFE などを含む材質の容器について実験し、ポリプロピレンと PTFE がブランク値が小さくて都合が良いと報告している。PTFE 製容器を用いて、DS を Rhodamine 6G とのイオン対として捕集しているが、彼らの実験結果を見ると、DS がほぼ 100%回収されているようである。このような高い回収率は、恐らく、彼らが容量の小さな PTFE 容器（容量 33ml）と少量の試料（試料量 10～20ml）を用いているからであろう。

Kamaya ら<sup>10)</sup>は、その後、恐らく、濃縮係数を増加させるために、容器の容量と、試料量を増やして実験を行った。彼らは、500ml のポリプロピレン製容器に



Table 6-3 Application to tap and river water

Sample	Sample volume /ml	Found/ $\mu$ g (ppb) <sup>c</sup>	
		as DBS	as DS
Tap <sup>a</sup>	100	2.5 ± 1.1 (25 ± 11)	2.1 ± 0.9 (21 ± 9)
	300	6.5 ± 0.4 (22 ± 1)	5.2 ± 0.5 (17 ± 2)
River <sup>b</sup>	100	4.9 ± 1.8 (49 ± 18)	4.2 ± 0.2 (42 ± 2)
	300	14 ± 1 (47 ± 3)	12 ± 1 (40 ± 3)

a. Supplied to our laboratory on August 17, 2001.

b. Collected at Shirakawa River near the university on August 18, 2001.

c. Mean ± S.D. ( $n = 5$ ).

250ml の試料を入れて DS を分析し、ブランク値は、容器と試料量が増大すると、大きくなることを指摘した。本研究においても、ガラス製分液漏斗のほかに、ポリプロピレン製分液漏斗（容量 500ml）を用いて実験を行ったが、漏斗壁への遊離の MB の吸着は、ガラス製とポリプロピレン製とでは、ほとんど差異が認められず、しかも、ガラスの場合とは異なって、ポリプロピレンの場合は、硫酸の添加によって、遊離の MB の吸着を抑止する効果が認められなかった。従って、漏斗壁に吸着している AS—MB イオン対の回収率を上げるために、1つの測定に2個のポリプロピレン製分液漏斗を用いると、ブランク値が極めて大きくなることが判明した。さらに、ガラスで認められた heptane の添加によるイオン対の吸着促進効果は、ポリプロピレン製分液漏斗では全く認められなかった。

#### 6. 3. 7. 2 吸着促進剤としての heptane

Heptane のような極性のない溶媒を少量添加すると、AS—MB イオン対のガラス壁への吸着が促進される理由について考察する。本実験では、heptane の他に、hexane、octane、cyclohexane を試みたが、それらの水に対する溶解度は2桁以上にわたって異なっている。即ち、25℃での水溶解度は以下のとおりである<sup>12)</sup>： $6.9 \times 10^{-4} \text{M}$ (cyclohexane)、 $1.3 \times 10^{-4} \text{M}$ (hexane)、 $2.4 \times 10^{-5} \text{M}$  (heptane)、 $6.2 \times 10^{-6} \text{M}$ (octane)。

最も溶解度の小さい octane の吸着促進作用が、hexane や heptane にほぼ匹敵し、最も溶解度の大きな cyclohexane の吸着促進作用が最も小さいという実験事実から判断して、これらの溶媒の水溶解度と吸着促進効果との間には直接的な関係は存在しないように思われる。しかし、それでもなお、次のような解釈は魅力的である。即ち、比較的極性のある AS—MB イオン対の周りの水分子の極性が、極性のない溶媒の添加によって、低下し、水分子によって取り巻かれていた AS—MB イオン対は、分液漏斗壁に水圏から追い出される。現段階では、このような見解を指示する実験データは得られていない。一方、分液漏斗を振り混ぜたときに細かな泡が発生するが、その泡に、AS—MB イオン対が捕集されるという機構も有力な説として考えられる。Kamaya ら<sup>8)</sup>は、陽イオン性色素と AS とのイオン対が、振盪中に発生した気泡に吸着する現象を観測している。これは、一種の泡沫

分離であり、浮遊選鉱法に極めて類似した現象である。

現段階では、極性のない溶媒の添加が、なぜ AS—MB イオン対のガラス壁への吸着を促進するかについての機構を明らかにすることはできない。この点については、さらなる研究が必要である。ただ、ポリプロピレン製分液漏斗の場合、heptane による吸着促進効果が認められなかった理由は、この溶媒自身が、ポリプロピレンという高分子量材質に親和性を示すためであろうとして、説明することはできる。

### 6. 3. 7. 3 洗浄液としての MIBK の使用

本研究では、分液漏斗壁に吸着している AS—MB イオン対をエタノールで洗浄し、そのエタノールの吸光度を測定して、イオン対の量を評価しているが、いま、エタノールの代わりに、MIBK (methyl isobutyl ketone) を用いるとどうなるであろうか。分液漏斗壁には、AS—MB イオン対の他に、遊離の MB も吸着しているが、エタノールはこの両者を溶かすが、MIBK は前者のみに対して溶解作用をする。即ち、エタノールの代わりに MIBK を洗浄液に用いることによって、AS—MB イオン対の分液漏斗壁への吸着現象に関する有益な情報を得ることができる。そこで、“6. 2. 3 標準操作”に記述した方法で検量線を作成した。ただし、エタノールの代わりに MIBK を用い、硫酸は添加しない。このようにして得られた結果を Fig.6-6 に示す。この場合も、heptane による吸着促進効果が明瞭に観察される。DBS と DS の回収率は、それぞれ 66%と 56%であった。これらの回収率は、硫酸を添加しないときの値に比べて、わずかではあるが、増大している。このことは、硫酸の存在は、遊離の MB のみならず、AS—MB イオン対の漏斗壁への吸着をある程度、抑制していることを示している。この Fig.6-6 から興味深い現象が読み取れる。それは、硫酸を添加しない場合、検量線が試料の液量に依存せず、100ml のときと 300ml のときとでほぼ同じである点である。この点をもっと調べるために、1000ml の容量のガラス製分液漏斗を用いて、試料量を 800ml に増やして実験を行った。その結果、Fig.6-6 から分かるように、液量 100 及び 300ml のプロットとほぼ同じ線で表わすことができる。

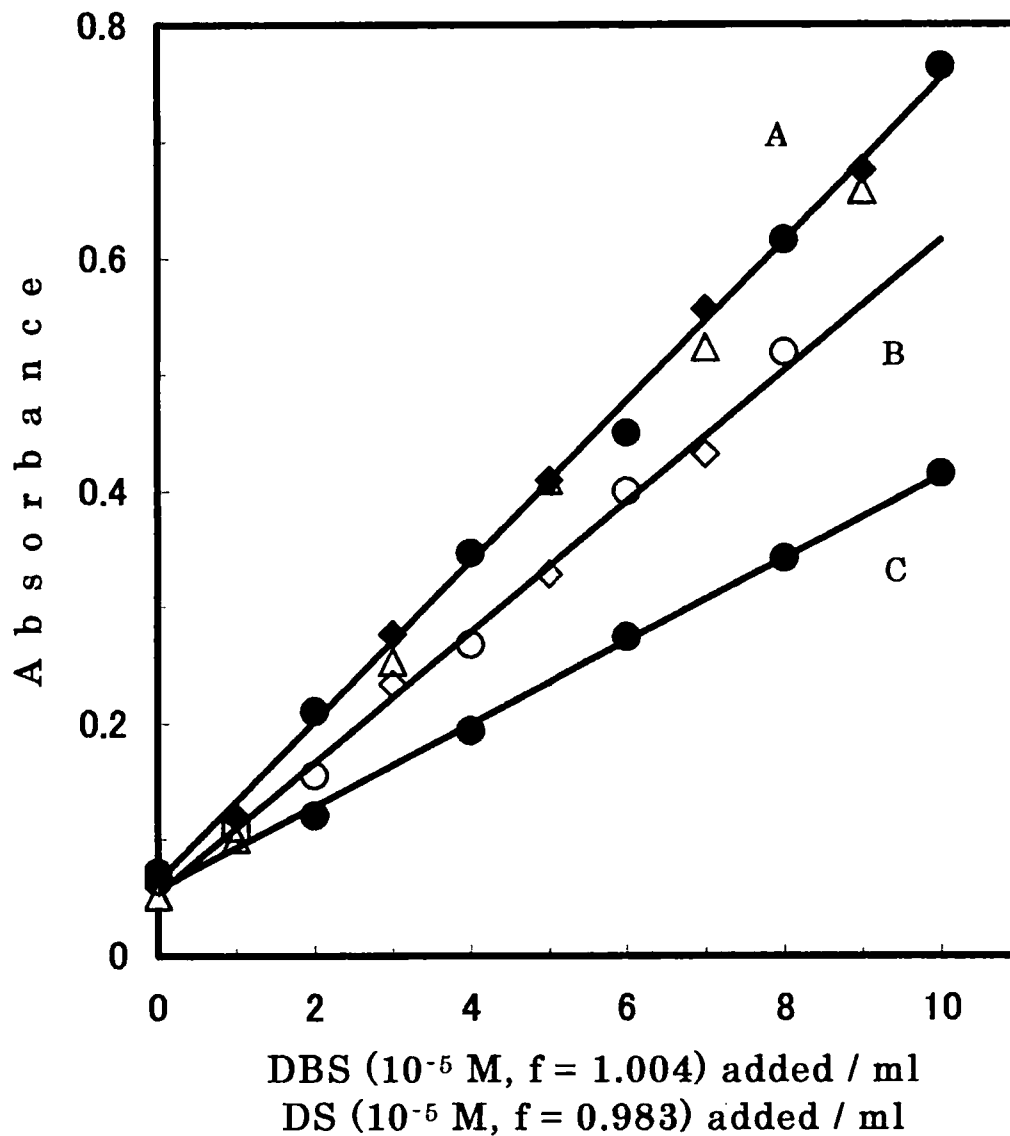


Fig.6-6 Calibration curves of DBS and DS prepared in the absence of sulfuric acid. Funnel was rinsed with MIBK (10ml). A: DBS was added to 100(●) or 300ml (◆) of water in the presence of heptane (1ml). B: DS was added to 100(○) or 300ml (◇) of water in the presence of heptane (1ml). C: DBS was added to 100ml of water in the absence of heptane. In this Figure, the data obtained with a funnel of 1000ml capacity where DBS was added to 800ml (△) of water in the presence of heptane (1ml) was also plotted.

## 6. 4 結語

陰イオン性界面活性剤 (AS) の新しい分析方法を提案した。この分析方法は、従来のクロロホルムを用いる溶媒抽出法に比べて、簡単で、人の健康に影響を与えることがなく、しかも、検出限界が低いものであり、今後、環境分析の分野で使用されることが十分期待できる。溶媒抽出に依存しない分析方法はすでに提唱されているが、それは、PTFE やポリプロピレン製容器を用いたもので、本研究のように、ガラス製分液漏斗を用いた研究は行われていない。本研究によって、容器の材質によって吸着特性が大きく異なることが判明した。

本分析方法の特徴を以下に挙げる：

- ① 試料水溶液に極微量 (1ml) の heptane を添加することによって、AS—MB イオン対をガラス製分液漏斗壁に効果的に吸着・捕集することができる。
- ② 試料水溶液に硫酸 (1+1) 3ml を添加することによって、遊離の MB が分液漏斗壁に吸着するのを効果的に抑制することができる。
- ③ 検出限界は 300ml の試料水の場合、約  $1\mu\text{g}$  であり、10ppb レベルの AS を分析することができる。
- ④ 共存成分による妨害が、従来の溶媒抽出法に比べて、かなり小さく、海水を試料とすることもできる。
- ⑤ クロロホルムのような有害な溶媒を使わずに、AS を分析することができる。

## 参考文献

- 1) J. Longwell and W. D. Maniece, *Analyst*, **1955**, *80*, 167.
- 2) D. C. Abbott, *Analyst*, **1962**, *87*, 286.
- 3) S. Utsumi, S. Ito, W. Machida, and A. Isozaki, *Bunseki Kagaku*, **1967**, *16*, 1213.
- 4) S. Chitikela, S. K. Dentel, and H. E. Allen, *Analyst*, **1995**, *120*, 2001.
- 5) M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, and T. Yoshinaga, *Anal. Sci.*, **1999**, *15*, 563.
- 6) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, and K. Tôei, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 392.
- 7) JIS K-0101 (1998) "*Testing Methods for Industrial Water*", **1998**, Japanese Industrial Standards Committee, Tokyo.
- 8) M. Kamaya, Y. Tomizawa, and K. Nagashima, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *362*, 157.
- 9) M. Kamaya, Y. Kaneko, and K. Nagashima, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *384*, 215.
- 10) M. Kamaya, A. Tsusima, Y. Sekiguchi, and K. Nagashima, *Kogyouyousui*, **2000**, *505*, 21.
- 11) A. L. George and G. F. White, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1999**, *18*, 2232.
- 12) A. S. Kertes, "*IUPAC Solubility Data Series*", ed. D. G. Shaw, **1989**, Pergamon, Oxford, Vols. 37 and 38.

## 謝 辞

本論文は、熊本大学大学院・自然科学研究科（後期3年博士課程）・環境科学専攻・自然環境基礎科学講座に在籍した平成11年度から平成14年度までの3年間にわたり行ったものである。

本研究をまとめるに至ったことは、指導教官である實政勲教授の終始変わらぬ励ましと懇切なる御指導によるものであり、ここに心から感謝し、厚く御礼申し上げます。この数年間は色々とお世話になり、本当にありがとうございました。

研究指導委員及び本論文審査委員として、数々の御指導、御助言を頂きました黒沢和教授、松崎晋教授、理学部化学科分析化学講座元教授出口俊雄先生に心から感謝申し上げます。

熊本大学・理学部環境理学科・分析化学講座在籍当時から4年間の研究を行うにあたり、様々な便宜と御助言を頂きました当研究室の戸田敬助教授、田中明助手に厚く感謝申し上げます。実験を行うにあたり、御指導、御助言を頂きました中田晴彦助手に深く感謝申し上げます。並びに研究と留学生活中貴重な御助言を頂きました、当研究室の諸卒業生、在校生及びこの数年間お世話になったすべての方々に深く感謝申し上げます。日本語及び日本の事情において熱心に教えてくれた中原美鈴氏有り難う。

なお、平成12年4月から平成13年3月までは私費外国人留学生学習奨励費、平成13年4月から平成14年3月までは熊本県外国人留学生奨学金が与えられ、経済的に御援助を頂き、研究に専念することができましたので、誠に有り難く、心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

平成14年2月12日

zheng jinzi  
鄭 今子

付録

Reprinted from

論文 1、3

## Analytical Sciences

The Japan Society for Analytical Chemistry

Vol.15, JULY 1999

Vol.18, MARCH 2002

論文 2

## Bulletin of the Chemical Society of Japan

The Chemical Society of Japan

Vol.74, No.3, 2001