

報 文

非イオン界面活性剤ミセル存在下におけるトリフェニル  
メタン系陽イオン染料からトリフェニルメタノール生成  
の速度論的研究

高柳 俊夫<sup>®\*</sup>, 宮 智子<sup>\*</sup>, 本水 昌二<sup>\*</sup>

Kinetic study of the formation of triphenylmethanols from cationic triphenyl-  
methane dyes in the presence of nonionic surfactant micelles

Toshio TAKAYANAGI, Tomoko MIYA and Shoji MOTOMIZU<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700-8530

(Received 10 July 1998, Accepted 21 August 1998)

The formation rates of triphenylmethanols from corresponding cationic triphenylmethane dyes were investigated in the presence of nonionic surfactant micelles, such as Triton X-100, PONPE-20, Brij-35 and Brij-58. The increases in the formation rates of triphenylmethanols with the hydroxide ion in a nonionic micellar solution were almost comparable to that in the presence of a cationic micelle of stearyltrimethylammonium ion. The increase in the rate was largest with Triton X-100, and the rates with the hydroxide ion increased on the order of about  $10^{2.0} \sim 10^{3.7}$  fold compared with those in an aqueous solution. The reaction rates for malachite green and brilliant green increased most significantly among the five dyes examined. The rates also increased along with an increase in the hydrophobicity (lipophilicity) balance of the surfactant molecule. These results indicate that the cationic dyes are adsorbed on the hydrophobic core of the surfactant micelle, and that the formed triphenylmethanols are incorporated in the core.

**Keywords :** nonionic surfactant micelle; triphenylmethane dye; kinetics; acceleration.

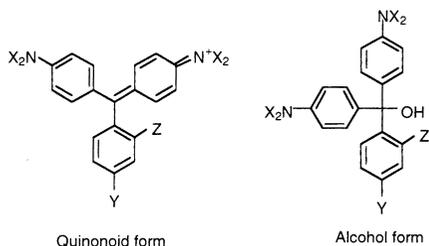
1 緒 言

トリフェニルメタン系陽イオン染料 ( $R^+$ ) は可視部での光吸収特性が高く、疎水性にも優れているために、イオン会合体の溶媒抽出、膜捕集等の分離方法にも利用され、イオン性物質の分離・定量試薬として幅広く使用されている<sup>1)~3)</sup>。しかし、これらの染料はアルカリ性水溶液<sup>1)</sup>、陽イオン界面活性剤ミセル溶液<sup>5)~7)</sup>、液液界面<sup>8)</sup>

で水分子、水酸化物イオンとの反応により加水分解をうけ、対応するトリフェニルメタノール  $HROH^+$ 、 $ROH$  を生成して退色することが知られている。疎水性媒体の存在がその生成反応を促進すると示唆されていたが、非イオン界面活性剤ミセル溶液はこれまでに検討されていなかった。本研究では、非イオン界面活性剤を上記の媒体と同様の疎水性反応促進媒体としてとらえ、そのミセル存在下での5種類のトリフェニルメタン系陽イオン染料の反応速度について検討した。

検討した4種類の非イオン界面活性剤ミセルで反応

<sup>\*</sup> 岡山大学理学部化学科: 700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1



X	Y	Z	Dye	Abbreviation
-CH <sub>3</sub>	-H	-H	Malachite green	MG <sup>+</sup>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H	Brilliant green	BG <sup>+</sup>
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	Crystal violet	CV <sup>+</sup>
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	Ethyl violet	EV <sup>+</sup>
-CH <sub>3</sub>	-H	-Cl	Chloro-malachite green	Cl-MG <sup>+</sup>

Fig. 1 Triphenylmethane dyes and their alcohol forms examined in this study

速度は増加し、陽イオン界面活性剤と同程度の効果を与えた。これらの結果を基に、非イオン界面活性剤ミセルの特性と反応速度との関係について考察した。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

分光光度計として、島津 UV-2400PC 自記分光光度計に光路長 1 cm の石英セルを装着して用いた。pH 測定には、Corning Ion Analyzer M-250 を用いた。

### 2.2 試 薬

トリフェニルメタン系陽イオン染料として、東京化成製高純度試薬 (Ace 級) のマラカイトグリーン (MG<sup>+</sup>)、ブリリアントグリーン (BG<sup>+</sup>)、クリスタルバイオレット (CV<sup>+</sup>)、エチルバイオレット (EV<sup>+</sup>) を用いた。又、クロロマラカイトグリーン (Cl-MG<sup>+</sup>) を合成し<sup>9)</sup>、用いた。検討した陽イオン染料の構造を Fig. 1 に示す。

非イオン界面活性剤として、ポリエチレングリコールモノ-*p*-オクチルフェニルエーテル (Triton X-100, 和光純薬)、ポリエチレングリコール (*n*)モノ-4-ノニルフェニルエーテル (*n* = 10, PONPE-10; *n* = 15, PONPE-15; *n* = 20, PONPE-20, 東京化成)、ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル (Brij-35, 和光純薬)、ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル (Brij-58, 和光純薬) を用いた。非イオン性の水溶性高分子として平均分子量 1000 のポリエチレングリコール (PEG<sup>®</sup>1000, 東京化成)

を、陽イオン界面活性剤として塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (STMA<sup>+</sup>·Cl<sup>-</sup>, 東京化成) を、陰イオン界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム (Na<sup>+</sup>·LS<sup>-</sup>, 東京化成) を用いた。

他の試薬は市販特級品を用いた。溶媒として、イオン交換/蒸留した水を用いた。

### 2.3 測 定

イオン強度を硫酸ナトリウムで 0.1 に調整した。又、リン酸緩衝液、ホウ酸緩衝液、あるいは水酸化ナトリウムで所定の pH に調整し、界面活性剤濃度が 0.01 M になるように加えた。この溶液に、トリフェニルメタン系陽イオン染料を  $1 \times 10^{-5}$  M になるように添加した後、直ちに定容として溶液の吸光度を各染料イオンの吸収極大波長 (590 ~ 630 nm) にて所定時間測定した。

すべての測定は、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に保った恒温室及びセル室で行った。

### 2.4 速度定数の解析

水溶液内でのトリフェニルメタン系陽イオン染料の平衡論及び速度論は、Hagiwara<sup>10)</sup>により詳細に検討されており、本研究においてもそれらの化学種、反応を基に反応速度解析を行った。吸光度のデータから、任意の pH 下での条件反応速度定数  $k'$  は式 (1) で求められる。

$$-\ln(A - A_\infty) = kt - \ln(A_0 - A_\infty) \quad (1)$$

ここで、 $A$ 、 $A_0$ 、及び  $A_\infty$  は、それぞれ任意時間、反応開始時、無限時間での吸光度である。反応時間  $t$  に対して  $-\ln(A - A_\infty)$  をプロットすると、その傾きが  $k$  となる。

検討した条件下での陽イオン染料の溶液内での加水分解反応は式 (2)、(3) で与えられる。



ここで、 $k_1$  と  $k_3$  はそれぞれ HROH<sup>+</sup>、ROH の生成速度定数である。条件速度定数との関係は、式 (4) で与えられる。

$$k' = k_1 + k_3[\text{OH}^-] \quad (4)$$

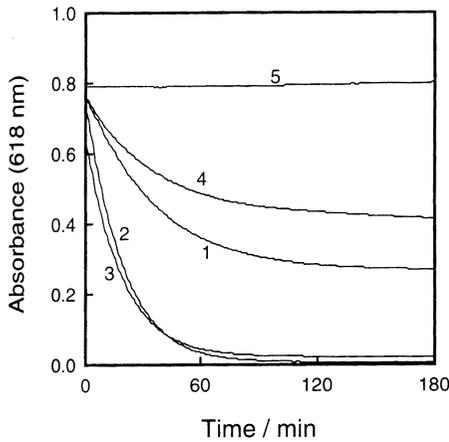


Fig. 2 Color fading profile of  $MG^+$  in the absence and presence of surfactant

[ $MG^+$ ]:  $1 \times 10^{-5}$  M; [Surfactant]: 0.01 M; pH: 7.0;  $I$ : 0.1 ( $Na_2SO_4$ ); Surfactant: 1, none; 2,  $STMA^+ \cdot Cl^-$ ; 3, Triton X-100; 4,  $PEG^{\#} 1000$ ; 5,  $Na^+ \cdot LS^-$

[ $OH^-$ ] に対して  $k$  をプロットすると, 切片から  $k_1$  を, 傾きから  $k_3$  をそれぞれ求めることができる. 又, ミセル存在下でのそれぞれの条件速度定数を  $k_1'$ ,  $k_3'$  とすると, 同様に式(5) が与えられる.

$$k = k_1' + k_3' [OH^-] \quad (5)$$

水溶液内での反応と同様の取り扱いから,  $k_1'$ ,  $k_3'$  を求めることができる.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 界面活性剤の種類による退色プロファイルと速度定数の比較

種々の界面活性剤ミセルの存在下での  $MG^+$  の退色プロファイルを Fig. 2 に示す. マラカイトグリーンは水溶液中で退色するが,  $STMA^+$  ミセルの存在下で, 退色の度合い, 退色速度とも促進される. 一方,  $LS^-$  ミセルの存在下ではほとんど退色しない. 非イオン界面活性剤ミセルである Triton X-100 は,  $STMA^+$  ミセルと同程度の促進効果を示した. 退色速度を増加させる陽イオン界面活性剤ミセルの効果は, ミセル表面への静電相互作用による水酸化物イオンの濃縮と疎水性相互作用による陽イオン染料の濃縮により説明されている<sup>5)-7)</sup>. 又, 陰イオ

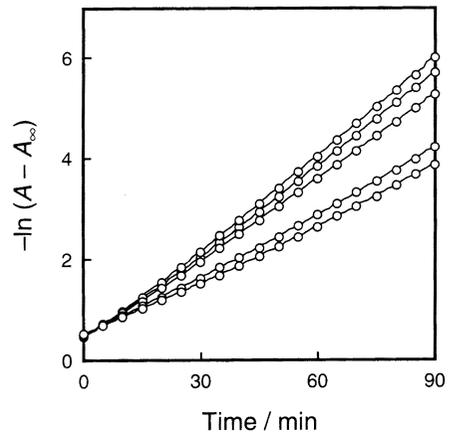


Fig. 3 Plots of  $-\ln(A - A_{\infty})$  vs. standing time for  $MG^+$

Triton X-100 was used as a surfactant. Conditions are the same as in Fig. 2, except for pH. pH: from bottom line to top line, 6.80, 7.10, 7.25, 7.45, 7.84.

ンミセルの場合は, ミセル表面での静電相互作用による水酸化物イオンの排除, 及び陽イオン染料と陰イオン界面活性剤イオンとのイオン会合のためと考えられる. 界面活性剤ミセルの電荷の観点からは, 非イオン界面活性剤は電荷を有していないために, 退色反応の促進を説明できない.

種々の pH での反応速度を求めるために式(1) に基づくプロットを行った. 結果を Fig. 3 に示す. それぞれの傾きから条件速度定数を求め, 式(5) から  $k_1'$ ,  $k_3'$  を求めた. 良好な直線関係が得られ, 化学種として  $R^+$ ,  $ROH$ ,  $HROH^+$  の関与する反応であることが示された. 得られた値を Table 1 にまとめて示す.

水溶液系から界面活性剤ミセル系への速度定数の増加を, 式(6) に従って促進係数 (acceleration factor,  $A.F.$ ) を定義する.

$$A.F. = \log k_n' - \log k_n \quad (n = 1, 3) \quad (6)$$

得られた値を Table 1 に併せて示した.  $STMA^+$ , Triton X-100 ミセルの存在下で速度定数は増大し,  $LS^-$  ミセルの存在下で減少している. 又,  $PEG^{\#}1000$  の存在下でも速度定数は若干増加した.

Table 1 Formation rate constants from  $MG^+$  to the corresponding methanol form in micellar solutions

Surfactant <sup>a)</sup>	Rate constant		Acceleration factor <sup>b)</sup>	
	$\log(k_1'/s^{-1})$	$\log(k_3'/M^{-1}s^{-1})$	$k_1'$	$k_3'$
Triton X-100	-3.33	3.32	0.47	3.50
PONPE-20	-2.85	— <sup>c)</sup>	0.95	—
Brij-35	-2.86	3.26	0.94	3.43
Brij-58	-3.03	— <sup>c)</sup>	0.77	—
STMA <sup>+</sup> ·Cl <sup>-</sup>	-2.73	3.16	1.07	3.33
Na <sup>+</sup> ·LS <sup>-</sup>	— <sup>c)</sup>	-1.37	—	-1.20
PEG <sup>#</sup> 1000	-3.27	0.92	0.53	1.09
(None)	-3.80	-0.17	0	0

a) Concentrations are 0.01 M. b) Difference in logarithmic value of rate constants between in the hydrophobic media and in an aqueous solution. c) Not evaluated.

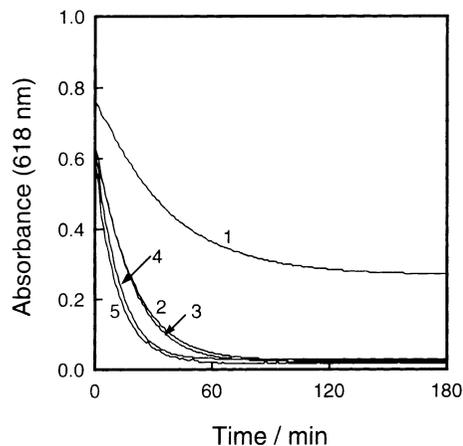


Fig. 4 Color fading profile of  $MG^+$  in the presence of nonionic surfactant

Conditions are the same as in Fig. 2, except for the kind of the surfactants. Surfactant: 1, none; 2, Triton X-100; 3, PONPE-20; 4, Brij-35; 5, Brij-58

### 3・2 非イオン界面活性剤の種類による速度定数の比較

種々の非イオン界面活性剤存在下での  $MG^+$  の退色プロファイルを Fig. 4 に示す。又、速度定数を Table 1 に併せて記す。非イオン界面活性剤の種類を問わず、迅速に吸光度は低下し、速度定数は増加している。 $k_1'$  は対数値で 0.47~0.95 増加しており、これは生成したトリフェニルメタノールのミセル疎水性基内部（コア）への分配反応が寄与していると考えられる。一方、Triton X-100, Brij-35 で  $k_3'$  を大きく促進し、その増加は  $k_1'$  の増加と比較して大きく、ミセル表面での水酸化物イオン

とのイオン会合体の生成反応が寄与していると考えられる。なお、測定した pH 条件では、PONPE-20 ミセル、Brij-58 ミセルでは  $k_1'$  が支配的であり、 $k_3'$  を求めることができなかった。PEG<sup>#</sup>1000 の添加による速度定数の増加は、ポリエチレン鎖の巻き込みによる生成したトリフェニルメタノールの安定化のためと考えられる。

### 3・3 陽イオン染料の比較

非イオン界面活性剤として Triton X-100 を用い、各種染料イオンの反応速度を測定した。得られた速度定数を Table 2 に示す。 $MG^+$ 、 $BG^+$  で反応速度が大きく増加している。疎水性イオン会合体のミセル疎水性基内部（コア）への分配反応が反応速度に寄与するのであれば、疎水性が高く  $C$  値の大きな<sup>1)</sup>  $CV^+$ 、 $EV^+$  で大きく反応速度が増加すると考えられるが、得られた結果はそれとは異なっている。 $k_3'$  の大きな増加から、染料陽イオンと水酸化物イオンとのイオン会合体がコア表面に存在し、これが反応速度の増加に寄与しているものと考えられる。ミセル存在下での反応を、模式的に Fig. 5 に示した。

### 3・4 イオン強度の影響

イオン強度を調整するための硫酸ナトリウムの濃度を 0, 0.033, 0.066 M ( $I = 0, 0.1, 0.2$ ) で検討した。pH 7.0 での条件速度定数はほぼ同じであり、反応速度に対するイオン強度の影響は小さいものと考えられる。

### 3・5 親水性-親油性バランスに基づく促進係数の比較

速度定数に対する非イオン界面活性剤ミセルの親水性-親油性（疎水性）のバランス（hydrophilicity-

Table 2 Formation rate constants from cationic dyes to the corresponding methanol forms in Triton X-100 micellar solutions<sup>†</sup>

Dye	$\log(k_s'/M^{-1} s^{-1})$		Acceleration factor
	Aqueous solution	Nonionic micelle	
MG <sup>+</sup>	-0.17	3.32	3.49
BG <sup>+</sup>	-0.35	3.31	3.66
CV <sup>+</sup>	-1.08	0.95	2.03
EV <sup>+</sup>	-1.55	0.60	2.15
Cl-MG <sup>+</sup>	-1.65	1.25	2.90

<sup>†</sup> Concentration of Triton X-100 is 0.01 M.

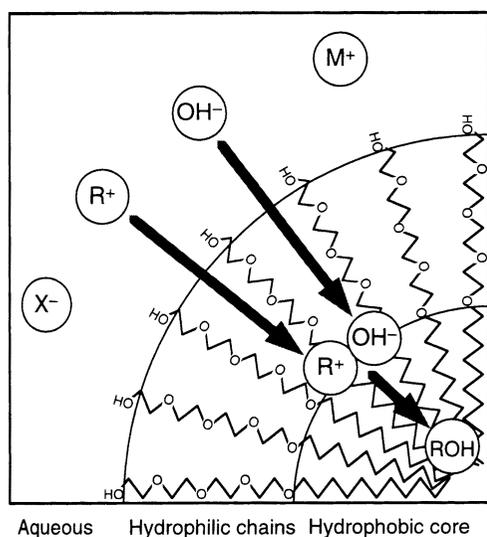


Fig. 5 Schematic illustration for the reaction of triphenylmethanol formation in nonionic micelle

lipophilicity balance, HLB) の効果を, CV<sup>+</sup> を用いて比較した. 用いた界面活性剤は PONPE-20, PONPE-15, PONPE-10 であり, ポリオキシエチレン鎖の数が減るほど疎水性が高まると考えられる. PONPE-5 も併せて検討したが, 比較に必要な溶解度は見当たらなかった. 得られた速度定数を Table 3 に示す. 非イオン界面活性剤の疎水性バランスが高いほど速度定数が大きくなっている. これは, 疎水性バランスが高いミセルほどその表面に R<sup>+</sup> と OH<sup>-</sup> とのイオン会合体を吸着しやすくなるものと考えられる.

本研究で, 反応促進場としての非イオン界面活性剤の効果を明らかにした. 非イオン界面活性剤ミセルは, 陽

Table 3 Comparison of surfactants based on HLB on the formation rate from CV<sup>+</sup> to its triphenylmethanol form

Surfactant <sup>†</sup>	$\log(k_s'/M^{-1} s^{-1})$	Acceleration factor
(None)	-1.08	—
PONPE-20	-0.96	0.12
PONPE-15	-0.88	0.20
PONPE-10	-0.28	0.80

<sup>†</sup> Concentration of the surfactant is 0.01 M.

イオン界面活性剤ミセルと同程度の反応促進効果を示した. 染料陽イオンは対イオンとともにミセルコア表面に吸着し, 生成したトリフェニルメタノールはミセルコアの疎水性場に分配しやすいために, 反応速度は増加するものと考えられる. このようなトリフェニルメタン系染料イオンの退色反応は, 水溶液内でのイオン会合反応と組み合わせることにより, 安定なイオン会合体をそのまま存在させ, 過剰の染料陽イオンのみを迅速に退色させることにより, 試薬空試験値を低下させ, 目的のイオン会合体の吸光度を高感度に測定することが可能である.

## 文 献

- 1) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- 2) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Tôei: *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 3) C. Matsubara, Y. Yamamoto, K. Takamura: *Analyst* (London), **112**, 1257 (1987).
- 4) T. Hagiwara, S. Motomizu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 390 (1994).
- 5) E. F. J. Duynstee, E. Grunwald: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4540 (1959).
- 6) E. F. J. Duynstee, E. Grunwald: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4542 (1959).

- 7) J. Albrizzio, J. Archila, T. Rodulfo, E. H. Cordes: *J. Org. Chem.*, **37**, 871 (1972). 508.  
8) T. Takayanagi, M. Ejiri, S. Motomizu: Presented at PACIFICHEM'95, Hawaii, 1995, Abstr., ANYL-  
9) S. Motomizu, T. Hagiwara, A. Yokoyama, M. Oshima: *Anal. Sci.*, **9**, 817 (1993).

---

### 要 旨

トリフェニルメタン系陽イオン染料から対応するトリフェニルメタノールへの加水分解反応について、非イオン界面活性剤ミセルの効果を速度論的に検討した。非イオン界面活性剤である Triton X-100, PONPE-20, Brij-35, Brij-58 のミセルが存在する水溶液中では、上記反応速度は陽イオン界面活性剤 (STMA<sup>+</sup>) ミセルの存在下と同程度に促進された。非イオン界面活性剤の中では Triton X-100 が最も効果が高く、水酸化物イオンとの反応速度は  $10^{2.0} \sim 10^{3.7}$  倍増加した。検討した 5 種類のトリフェニルメタン系陽イオン染料の中では、マラカイトグリーン、プリリアントグリーンで反応が大きく促進された。又、ミセルを形成する非イオン界面活性剤分子の疎水性バランスの増加とともに反応速度は増加した。これは、生成したトリフェニルメタノールがミセルのコアをなす疎水性部に取り込まれやすい場合ほど、反応速度が促進されるものと考えられる。