

ベンゼン誘導体の粘土鉱物アロフェンへの吸着特性

錦織広昌¹・進藤潤一¹・高橋伸和¹・田中伸明¹・桜井清治²・

藤松 仁³・鈴木栄二³・藤井恒男¹

信州大学工学部¹・(株)プランドウ²・信州大学繊維学部³

Properties of adsorption of benzene derivatives on allophane

Hiromasa Nishikiori¹, Junichi Shindoh¹, Nobukazu Takahashi¹, Nobuaki Tanaka¹, Kiyoharu Sakurai²,
Hitoshi Fujimatsu³, Eiji Suzuki³, Tsuneo Fujii¹

¹Faculty of Engineering, Shinshu University, ²Plan Do Co., Ltd.

³Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

Keywords: ベンゼン誘導体, 粘土鉱物, アロフェン, 吸着
benzene derivatives, clay minerals, allophane, adsorption

1. はじめに

近年、外因性内分泌かく乱物質（環境ホルモン）による環境汚染が問題となっている¹⁻⁴。農薬や各種工業化学製品には環境ホルモンを含むものもあり、一部は排水を通じて河川や地下水を汚染する。これらの一部には女性ホルモンと同じような作用があるために、生態系の繁殖や遺伝の働きをかき乱し、自然の連鎖に悪影響を与えることが心配されている^{1,2}。フタル酸エステル類はビニールやプラスチック製品の可塑剤として広く用いられているが、環境ホルモンの作用があるといわれている。実際に国内外の河川や湖水中において4~300 mg/l程度の濃度のフタル酸エステルが検出されている⁴。安全な水を確保するには、水中のフタル酸エステルの濃度は0.3~0.6 mg/l以下に抑える必要があるといわれており、浄化対策が求められている。

天然に存在する粘土鉱物の中にはイオン交換性、吸着性、触媒能などの活発な性質をもつものがあるため、環境浄化に利用できる可能性がある^{5,6}。モンモリロナイトやカオリナイト等は火山岩の長い年代にわたる化

学的風化を経て形成された粘土鉱物であり、層状の結晶構造をもつが、噴火後すぐに冷え固まってできた粘土鉱物の多くは結晶構造をもたない。その一つであるアロフェンは図1に示す模式図（断面図）のように中空球状構造をもち、表面には非常に小さい欠陥が多くある⁷⁻¹²。アロフェンは含水アルミノケイ酸塩であり、組成式は $1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\sim 6\text{H}_2\text{O}$ で表される。アロフェン中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われて

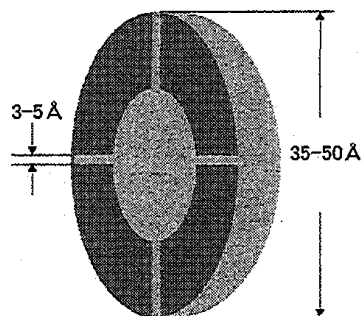


図1 アロフェンの構造の模式図（断面図）

いる。内部および外部とも両イオン交換性があるため、イオン性および極性をもつ汚染物質を吸着させることができる。

本研究では、天然粘土鉱物アロフェンの浄化材としての利用に注目し、環境汚染物質の基本骨格であるベンゼンの誘導体として、安息香酸、安息香酸エチル、フタル酸、フタル酸ジエチルの吸着特性を UV-Vis および IR スペクトル分析により調べた。アロフェンとベンゼン誘導体との相互作用について興味深い結果が得られたので報告する。

2. 実験

フタル酸ジエチルの水溶液 ($5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) にアロフェン 0.10 g を添加し静置した。経過時間毎に水溶液を分離し UV-Vis 吸収スペクトルを観測した。吸光度の減少量よりフタル酸ジエチルのアロフェンへの吸着量を求めた。

フタル酸ジエチル、フタル酸、安息香酸エチル、安息香酸の飽和トルエン溶液にそれぞれアロフェン 1.0 g を添加し 5 日間静置することにより吸着させた。安息香酸については pH 3-11 の水溶液からも上記と同様の方法でアロフェンに吸着させた。混合液からアロフェンを分離し KBr 錠剤法にて IR スペクトルを測定した。これらのスペクトルと未処理のアロフェンについて測定したスペクトルとの差をとることにより、アロフェンに吸着した各ベンゼン誘導体のスペクトルを求めた。また、比較のため各ベンゼン誘導体のみの IR スペクトルも測定した。

3. 結果と考察

図 2 はフタル酸ジエチルの水溶液にアロフェンを添加した際の時間経過にともなう UV-Vis 吸収スペクトルと 235 nm の光の吸光度の変化を示す。水中におけるフタル酸ジエチルの吸収スペクトルは 235、276 nm のピークおよび 210 nm よりも短波長側に強いバンドを示すのが特徴である。吸光度の変化をみると、数 10 日という長い時間をかけてゆっくりと減少することがわかる。水分子が多量に存在するために吸着速度はかなり遅いが、アロフェンに吸着能があることがわかった。

フタル酸ジエチルのアロフェンへの吸着量の溶質濃度依存性を調べ、Langmuir の吸着等温モデルを適用して解析した。なお、各濃度の溶液にアロフェンを添加

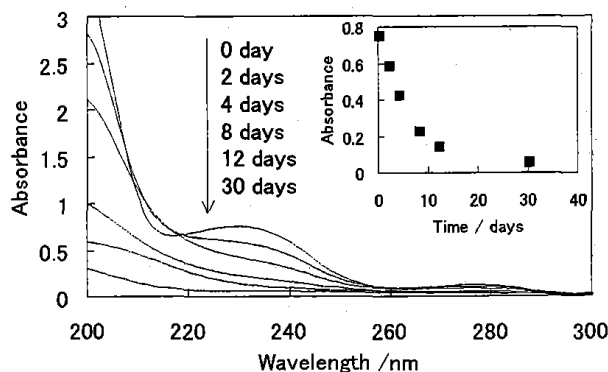


図 2 フタル酸ジエチルの水溶液にアロフェンを添加した試料の UV-Vis 吸収スペクトルと 235 nm における吸光度の時間変化

してから 30 日後には吸着平衡に達したとみなした。Langmuir の吸着等温式における表面被覆率 θ を本研究で扱う系に適用すると、次式で表すことができる。

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_\infty} = \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{式(1)}$$

$$C = \frac{A}{\varepsilon} \quad C_0 = \frac{A_0}{\varepsilon} \quad C_\infty = \frac{A_\infty}{\varepsilon} \quad \text{式(2)}$$

$$\frac{1}{A_0 - A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{\varepsilon}{KA_\infty} \frac{1}{A} \quad \text{式(3)}$$

ここで、各記号は次のように定義した。

C : フタル酸ジエチルの吸着平衡濃度 (mol L^{-1})

C_0 : フタル酸ジエチルの初期濃度 (mol L^{-1})

C_∞ : フタル酸ジエチルの極限吸着濃度 (mol L^{-1})

K : 吸着平衡定数 (L mol^{-1})

ε : フタル酸ジエチルのモル吸光係数

$= 7.40 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (240 nm)

A : フタル酸ジエチルの吸着平衡時の吸光度

A_0 : フタル酸ジエチルの初期吸光度

A_∞ : フタル酸ジエチルの吸光度の極限減少量

実験値に対して式(3)を用いて最小二乗フィッティングを行い、パラメータ K および C_∞ の値を求めた。実

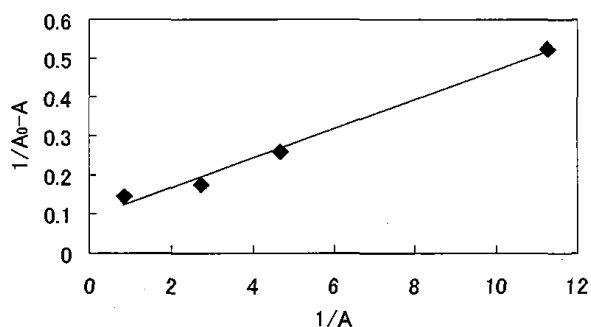


図 3 フタル酸ジエチルのアロフェンへの吸着についての Langmuir 等温式

験値は図3に示すように理論式によく合い、この系における吸着は Langmuir の吸着等温式に従うことが確認され、吸着平衡定数 $K = 1.81 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ およびフタル酸ジエチルの極限吸着濃度 $C_{\infty} = 1.47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ を決定することができた。

図4はアロフェンに吸着したフタル酸ジエチルの IR スペクトルをフタル酸ジエチル原液の IR スペクトルと比較したものである。フタル酸ジエチルのスペクトルは 2985, 1728, 1285 cm^{-1} にピークを示し、それぞれ CH_2 , CH_3 反対称伸縮振動、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 反対称伸縮振動に帰属される。アロフェンに吸着したフタル酸ジエチルでは 2984, 1718, 1292 cm^{-1} にピークが

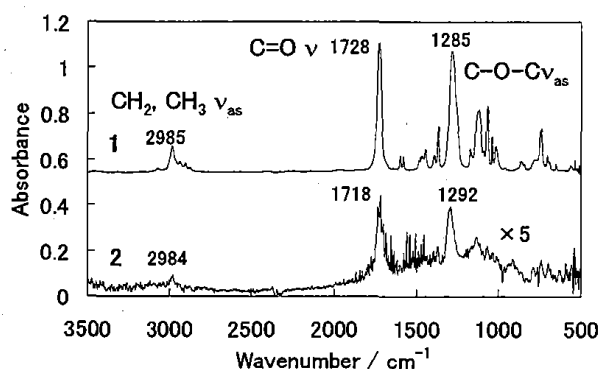


図4 フタル酸ジエチル(1)およびアロフェンに吸着したフタル酸ジエチル(2)の IR スペクトル

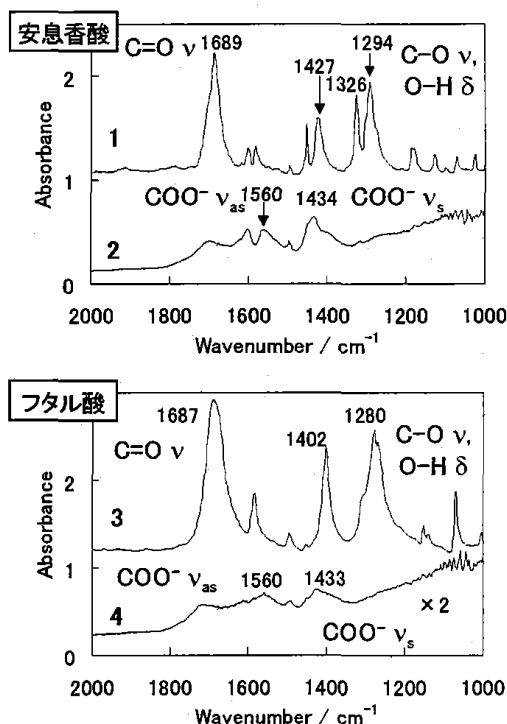


図5 安息香酸(1)、フタル酸(3)およびアロフェンに吸着した安息香酸(2)、フタル酸(4)の IR スペクトル

みられ、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮振動に帰属されるピークがそれぞれ低波数側、高波数側にシフトしていることがわかった。安息香酸エチルについてもアロフェンへの吸着により IR スペクトルに同様の変化が観測された。カルボン酸エステルのもつカルボニル酸素がアロフェンへの吸着に関与していると考えられる。

図5はアロフェンに吸着した安息香酸およびフタル酸の IR スペクトルを安息香酸およびフタル酸原粉末の IR スペクトルと比較したものである。吸着前の安息香酸では 1689 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、1427, 1326, 1294 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮と $\text{O}-\text{H}$ 面内変角振動、フタル酸では 1687 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、1402, 1280 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮と $\text{O}-\text{H}$ 面内変角振動のピークが見られ、両者ともカルボン酸特有のスペクトルを示した。吸着後にはスペクトルの形状が全く異なり、安息香酸では 1560, 1434 cm^{-1} 、フタル酸では 1560, 1433 cm^{-1} にそれぞれ COO^- 反対称および対称伸縮振動のピークがみられ、カルボキシレートアニオンが検出された。芳香族カルボン酸はアニオン状態でアロフェンに吸着することがわかった。

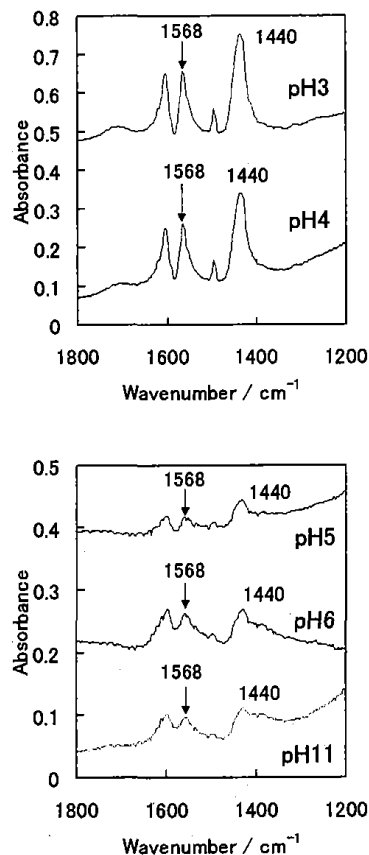


図6 異なる pH の水溶液からアロフェンに吸着させた安息香酸の IR スペクトル

カルボン酸のイオン化の程度は溶液の液性によって変化するため、異なる pH の水溶液から安息香酸をアロフェンに吸着させた。pH 3-11 の条件で吸着した場合の IR スペクトルを図 6 に示す。どの pH 条件でも 1568, 1440 cm^{-1} にそれぞれ COO^- 反対称および対称伸縮振動のピークがみられ、カルボキシレートアニオンが確認された。ピーク位置は吸着時の pH に依存しないが、吸光度は明らかに pH 5-11 より pH 3, 4 の場合のほうが大きく、pH の低いほうがよく吸着することがわかった¹¹⁾。安息香酸の pK_a 値は 4.20 であり、pH 4 以下ではカルボキシレート形より中性形の割合が高くなる。しかしながら、吸着はカルボキシレート形でおこっているという結果となった。

以上の結果より、ベンゼン誘導体のカルボン酸およびそのエステルはそれぞれカルボキシレート酸素およびカルボニル酸素がアロフェンの正電荷部位と相互作用して吸着していると考えられる。アロフェンは中空粒子の内側 $-\text{SiOH}$ 基、外側が $-\text{AlOH}$ 基という構造であるが、表面の欠陥のサイズ (3-5 Å) からベンゼン誘導体が内部に移動するのは難しい。よって吸着サイトは粒子外側の正電荷をもつ部位である¹¹⁾。

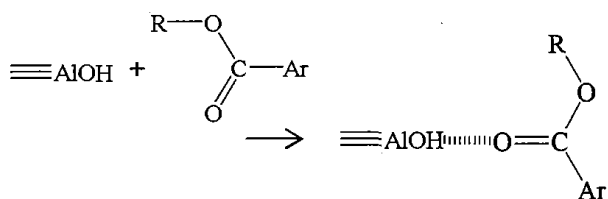


図 7 ベンゼン誘導体のカルボン酸エステル (安息香酸エチル) のアロフェンへの吸着機構

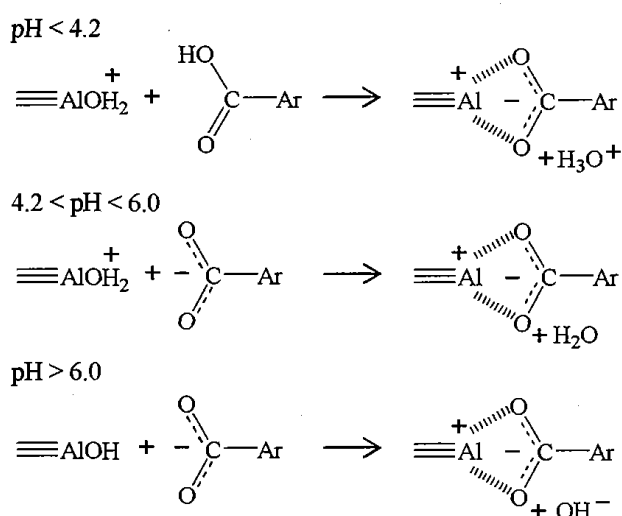


図 8 ベンゼン誘導体のカルボン酸 (安息香酸) のアロフェンへの吸着機構

図 7 と 8 にそれぞれ安息香酸エチルと安息香酸のアロフェンへの吸着機構を提案する。カルボン酸エステルの吸着は有機溶媒を用いた中性条件で行っているため、カルボニル酸素と $-\text{AlOH}$ 基との単純な水素結合によると考えられる。カルボン酸の吸着については、カルボン酸自身とアロフェンの $-\text{AlOH}$ 基のプロトン化平衡が pH によって異なるため吸着機構も異なるが、吸着構造は pH によらず、静電的な作用により $-\text{COO}^-$ 基が Al に配位していると考え^{11,13)}。pH が 4.20 以下では安息香酸、アロフェンの $-\text{AlOH}$ 基ともにプロトン化しており、両者間よりプロトンと水が脱離することにより、カルボキシレートイオンと Al との相互作用が可能となり吸着がおこる。このとき吸着量が多いのは $-\text{AlOH}_2^+$ 基上のプロトンが脱水反応の触媒的に働くためと考えられる。pH が 4.2 以上 6.0 以下の場合、安息香酸は脱プロトン化しアロフェンの $-\text{AlOH}$ 基はプロトン化しているため、脱水により吸着する。また、pH が 6.0 以上のときは脱プロトン化した安息香酸とアロフェンの $-\text{AlOH}$ 基から OH^- が解離して吸着がおこる。有機溶媒から吸着させた場合は、安息香酸の $-\text{COOH}$ 基とアロフェンの $-\text{AlOH}$ 基から脱水によって $-\text{COO}^-$ 基が $\equiv\text{Al}^+$ に配位すると考えられる。

参考文献

- 1) 宮本純之, 季刊化学総説, 50, 3 (2001).
- 2) 白井智之, 季刊化学総説, 50, 15 (2001).
- 3) 平山クニ, 加藤嘉代子, 季刊化学総説, 50, 117 (2001).
- 4) 片瀬隆雄, 季刊化学総説, 50, 199 (2001).
- 5) 平田健正, 土壌・地下水と対策, 日本環境測定分析協会 (1996).
- 6) 日本地盤環境浄化推進協議会監修, 土壌・地下水汚染の実態とその対策, オーム社 (2000).
- 7) 前野昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993).
- 8) 古賀 慎, 粘土とともに, 三共出版 (1997).
- 9) 日本粘土学会編, 粘土の世界, KDD クリエイティブ (1997).
- 10) 逸見彰男, 日本土壌肥料学会誌, 70, 250 (1999).
- 11) E. Hamudin, N. Matsue, and T. Henmi, Clay Sci., 11, 57 (1999).
- 12) 須藤談話会編, 粘土科学への招待, 三共出版 (2000).
- 13) O. Klug and W. Forsling, Langmuir, 15, 6961 (1999).