

総合論文\*

ルイス酸を含むレセプターと陰イオンの相互作用と  
陰イオンの分離・検出への応用

湯地 昭夫\*\*

Interaction of anions with receptors containing a Lewis acid and  
its application to separation and detection of anions

Akio YUCHI\*\*

\*\*Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466-8555

(Received 27 April 1998, Accepted 1 June 1998)

Systematic equilibrium studies were carried out on the formation of mixed-ligand complexes with multidentate ligands and halides. Based on the obtained results, the separation and detection of anions were examined with new receptors containing Lewis-acidic centers: elucidation of the reactions used for colorimetry and fluorometry of fluoride and development of new reaction systems; elucidation of the effects of anions on the extraction of metal ions and on their adsorption to chelating resins; the application of polymer complexes of Zr(IV) as an adsorbent for fluoride and as a stationary phase for immobilized metal affinity chromatography; the establishment of criteria for selecting the masking reagent in the potentiometric determination of fluoride.

**Keywords** : anion receptor; mixed-ligand complexes; separation of anions; detection of anions; immobilized metal affinity chromatography; adsorbent.

1 はじめに

生体中で営まれている高効率・高選択的な物質の認識・輸送・変換を範として、これらを人工的に実現しようとする研究が、生体関連の陽イオンや中性分子を対象として広く展開されてきた。これに対して、陰イオンを対象とする研究は遅れがちであったが、最近目覚ましい成果が上がってきており、Bianchiらによる単行本の出版も時宜を得たものと言える<sup>1)</sup>。

水溶液中では陰イオンは水和を受けており、レセプタ

ーとの相互作用に当たっては、その水和を少なくとも部分的に解放する必要がある。又、生成した複合体を水以外の媒体に移行させるには、さらなる脱水が必要である。脱水和のエネルギーは、イオンによってかなり差があり、これが相互作用の強さや移行の起こりやすさに関する選択性を決めてしまう場合が多い。このような呪縛を破り、より脱水和の困難なイオンに対して選択性を付与することは、挑戦に値する課題である。

ここでは、ルイス酸に対する親和性の差を生かして陰イオンを分離・検出することを目標とした一連の研究をまとめて記す。

\* 中部支部創立40周年記念

\*\* 名古屋工業大学応用化学科: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

Table 1 Stability constants of mixed-ligand complexes of trivalent metal ions with  $F^-$  (25°C, 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub>)

$M^{3+}$	$\log K_{CF}^F$ for varying $L^{a1}$				
	Aquo (3+)	NTA (0)	HEDTA (0)	EDTA (-)	CDTA (-)
Al <sup>3+</sup>	6.40	5.41	5.53	4.95	3.14
Ga <sup>3+</sup>	4.49	3.37	3.15	2.3	2.1
In <sup>3+</sup>	3.64	2.0	2.0	1.6	2.1
Fe <sup>3+</sup>	5.30	3.46	3.31	1.7	1.5
Sc <sup>3+</sup>	6.22	3.90	3.62	1.9	2.5
Y <sup>3+</sup>	3.76	2.62	1.8	1.5	1.6
La <sup>3+</sup>	2.69	2.0	1.7	1.4	1.8

a) electric charge on the parent complex in parentheses

## 2 混合配位子錯体

なんらかの機能を持つ官能基とルイス酸との複合体(親錯体)をあらかじめ形成させておき、ルイス酸の部分と陰イオンとが起こす相互作用に連動して、陰イオンを分離したり、検出したりすることができる。この場合、「元々ルイス酸が持っていた陰イオンに対する親和性は、官能基の導入によりどのような影響を受けるのか?」、言い換えると「親錯体と陰イオンとの反応によって生成する混合配位子錯体(三元錯体)はどの程度の安定性を持つのか?」は、複合体の機能を引き出していく上で、必要不可欠な情報である。

### 2・1 フッ化物イオンとの混合配位子錯体<sup>2・1)</sup>

供与原子数の異なる一連のアミノポリカルボン酸 [HL: *N*-メチルイミノ二酢酸 (MIDA, 3座); ニトリロ三酢酸 (NTA, 4座); *N*-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-*N,N',N''*-三酢酸 (HEDTA, 5又は6座); エチレンジアミン-*N,N,N',N''*-四酢酸 (EDTA, 6座); *trans*-1,2-ジアミノシクロヘキサン-*N,N,N',N''*-四酢酸 (CDTA, 6座); *o,o'*-ビス(2-アミノエチル)エチレングリコール-*N,N,N',N''*-四酢酸 (EGTA, 6~8座); ジエチレントリアミン-*N,N,N',N''*-五酢酸 (DTPA, 8座); トリエチレントトラミン-*N,N,N',N''*-六酢酸 (TTHA, 10座)]と三価もしくは四価の硬い金属イオン(M)との錯体(C: MHL, ML, ML(OH), MH<sub>-1</sub>Lなど、電荷省略)がフッ化物イオンと次式のように反応して混合配位子錯体を形成する際の生成定数を、イオン選択電極を用いる電位差滴定法により決定した。

Table 2 Stability constants of mixed-ligand complexes of tetravalent metal ions with  $F^-$  (25°C, 0.1 mol dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub>)<sup>a1</sup>

Reaction system	Complex (charge)	$\log K_{CF}^F$	$\log K_{CF_2}^F$
Ge-EDTA	ML(0)	—	—
Sn-EDTA	ML(0)	—	—
Ti-EDTA	ML(0)	—	—
Zr-HEDTA	ML(+)	5.37	4.11
	MH <sub>-1</sub> L(0)	3.50	2.4
Zr-EDTA	ML(0)	4.62	2.8
Zr-CDTA	ML(0)	4.61	3.0
Zr-DTPA	ML(-)	—	—
Zr-TTHA	MHL(-)	5.48	—
	ML(2-)	2.9	—
Hf-HEDTA	ML(+)	5.37	3.82
	MH <sub>-1</sub> L(0)	2.9	1.9
Hf-EDTA	ML(0)	4.56	2.9
Hf-CDTA	ML(0)	4.50	3.1
Hf-DTPA	ML(-)	—	—
Hf-TTHA	MHL(-)	5.58	—
	ML(2-)	2.8	—
Th-HEDTA	ML(+)	5.74	4.29
Th-EDTA	ML(0)	4.72	3.82
Th-CDTA	ML(0)	4.18	3.47
Th-EGTA	ML(0)	5.36	3.45
Th-DTPA	ML(-)	3.52	—
Th-TTHA	ML(2-)	—	—

a)  $\log K_{MCF}^F$ : 9.0(Zr<sup>4+</sup>), 8.6(Hf<sup>4+</sup>), 7.7(Th<sup>4+</sup>); no reliable  $K_{MCF}^F$  value for Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, or Ti<sup>4+</sup>

三価及び四価金属イオンについての結果を、それぞれ Table 1 及び 2 にまとめて示した。一般に、アコイオンに比べて金属錯体の反応性は低下しているが、減少の程度は金属イオンの配位数と配位子の持つ供与原子の数によって多様である。

三価金属イオン<sup>2)</sup>——中程度の大きさのイオンである

$Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  の場合には、5 座の HEDTA と 6 座の EDTA との間で生成定数が急激に減少している。一方、かなり大きなイオンである  $In^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  の場合には、6 座までの配位子でほとんど変化がない。これらのことから、次のようなことが結論できる。

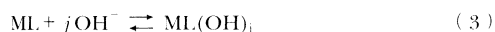
(a) アミノポリカルボン酸を配位子とする範囲内で、各金属イオンには固有の配位数がある。それと同じかあるいはそれよりも多い供与原子を持つ配位子との錯体では、フッ化物イオンとの反応に当たって、配位に関与している供与原子の一部を解離させる必要があるために、親和性は低い。

(b) 固有の配位数より少ない供与原子を持つ配位子との錯体上には配位水分子が存在し、この水分子と置換することによりフッ化物イオンと反応することになり、(a) の場合よりは高い親和性を示す。

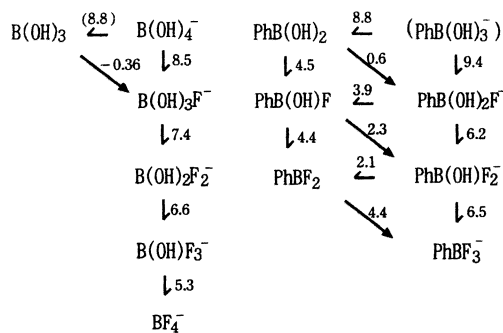
$Al^{3+}$  の場合には、同じ 6 座配位子であるにもかかわらず、EDTA と CDTA の間に大きな減少が見られるので、上記の単純な考え方に補正が必要である。かなり小さなイオンである  $Al^{3+}$  に対して、EDTA のすべての供与原子を配位させると構造上のひずみがかかる。そのため、容易にカルボキシル基の一つが解離してフッ化物イオンと反応を起こす。一方、CDTA の供与原子はあらかじめ配位に適したように preorganize されていて<sup>31</sup>、カルボキシル基の一つを解離させることが困難であるため、混合配位子錯体が生成しにくいと考えられる。

**四価金属イオン<sup>31)</sup>**——同様に、イオン半径の小さい  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  は、6 座の配位子である EDTA の配位によってフッ化物イオンに対する親和性を完全に失う。中程度の大きさの  $Zr^{4+}$  及び  $Hf^{4+}$  の場合、EDTA との錯体は 1 モルの  $F^-$  に対して強い親和性を残しているが、8 座の DTPA との錯体は親和性を示さない。イオン半径の大きい  $Th^{4+}$  の場合、EDTA との錯体は 2 モルの、又 DTPA との錯体は 1 モルの  $F^-$  に対して強く相互作用するが、10 座の TTHA との錯体は親和性を示さない。

一方、NTA や MIDA のように供与原子の数がかなり少ない配位子と  $Zr^{4+}$  や  $Hf^{4+}$  の錯体は、酸性溶液中でも次式のように加水分解を起こしている。



フッ化物イオン共存下では、ML に対して  $OH^-$  と  $F^-$  の競争が起こるため、 $F^-$  に対する親和性は pH に依存するようになる。例えば、 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  のフッ化物イオンに対して  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の Zr-MIDA 錯体が共存する場合、 $pH < 4.5$  で定量的に  $F^-$  を捕そくし、 $pH > 9$  で



Scheme

完全に放出する。つまり、Zr-MIDA 錯体は、 $F^-$  に対する親和性を pH により制御できるレセプターといえることができる<sup>31</sup>。

### 2.2 フッ化物イオンとアリアルボロン酸との反応<sup>31)</sup>

金属イオンばかりでなく、非金属元素もフッ化物イオンに対して親和性を示す。有機合成ではその特性が駆使されているが、平衡論的研究はほとんどない。そこで、フェニルボロン酸 [ $PhB(OH)_2$ ] をはじめとする一連のアリアルボロン酸との反応を平衡論的に検討してみた。

水素イオンあるいはフッ化物イオンの濃度が非常に高い条件を除けば、ベンゼン環とホウ素との間の結合が切断されることなくホウ素上で反応が起こり、反応速度も比較的速い。上記の Zr-MIDA 錯体の場合と同様に、反応性は pH に依存する。解析の結果得られた化学種相互の関係と平衡定数の対数値を、ホウ酸の文献値とともに Scheme に示す<sup>7,8)</sup>。左側は三配位で中性の化学種を、右側は四配位で陰イオン性の化学種を示す。上から下への移動は  $H^+$  と  $F^-$  の付加反応、右から左への移動は  $H^+$  付加反応、左上から右下への移動は  $F^-$  の付加反応に対応している。

フェニルボロン酸自体は弱い酸であるが、ホウ素上の  $OH^-$  を  $F^-$  で置換するに連れて、酸としての性質は強くなる ( $pK_a: 8.8 \rightarrow 3.9 \rightarrow 2.1$ )。又、フッ化物イオンとの親和性も高くなる ( $10^{0.6} \rightarrow 10^{2.3} \rightarrow 10^{4.4}$ )。その結果、中間の化学種は相対的に不安定で、 $PhB(OH)_2$  から一挙に  $PhBF_3^-$  が生成しやすい。

水溶液中での反応性はあまり高くなく、基準となるホウ酸と同程度である。つまり、ホウ酸上の水酸基の一つをフェニル基に置換しても反応性はほとんど変化しない。ベンゼン環に電子吸引性のニトロ基を導入すると、かなり反応性を上げることができる。ほかのハロゲン化

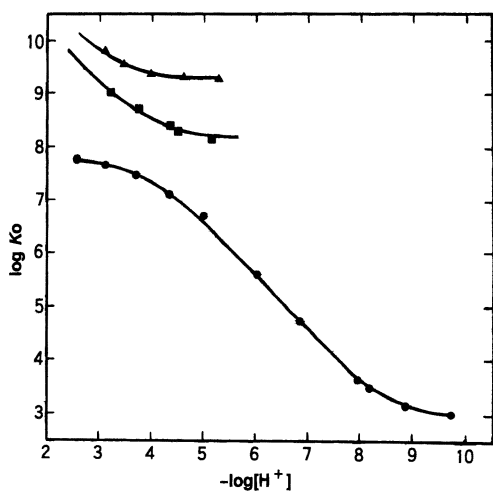
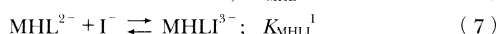
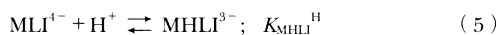


Fig. 1 Effect of  $-\log[H^+]$  on the conditional stability constant ( $K_0$ ) of the mixed-ligand complexes consisting of Hg(II), an aminopolycarboxylate, and  $I^-$   
 ▲: Hg-HEDTA- $I^-$ ; ■: Hg-EDTA- $I^-$ ; ●: Hg-DTPA- $I^-$

物イオンとは全く反応せず、選択性は極めて高い。

### 2・3 ヨウ化物イオンとの混合配位子錯体<sup>10)</sup>

軟らかい金属イオンである  $Hg^{2+}$  とアミノポリカルボン酸との錯体は、2・1 と対照的に軟らかい脂肪族アミンやアニリンと反応することが古くから知られている<sup>10(11)</sup>。ここでは、ヨウ化物イオンに対する親和性を検討した。三成分系では混合配位子錯体が生成するために、二成分系で起こる  $HgI_2$  の沈殿生成が抑制される。混合配位子錯体の見掛けの安定度  $K_0$  と溶液の酸性度との間の関係を Fig. 1 に示す。HEDTA や EDTA の場合には、pH 5 以下でわずかに安定度が増加するだけであった。これに対して、DTPA の場合には、pH 3~9 の範囲でおよそ  $10^5$  も安定度が増加した。この依存性は、次の四つの反応に対する平衡定数 (Table 3) の違いによっており、以下のように説明される。



Hg(II) はかなり大きいので、HEDTA や EDTA との

Table 3 Stability constants of mixed-ligand complexes of mercury(II) with  $I^-$  (25°C, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>)

Reaction system	$\log K_{MLI}^I$	$\log K_{MHLI}^H$	$\log K_{MHL}^H$	$\log K_{MHLI}^I$
Hg-HEDTA	9.3	3.4	2.6	10.1
Hg-EDTA	8.3	3.99	3.1	9.2
Hg-DTPA	3.0	8.85	4.1	7.75
Hg-TTHA	—	—	— <sup>a)</sup>	—

a) not determined

錯体には配位水が残っている。ヨウ化物イオンとの反応 {式(4)} は、その水分子の置換反応に帰属される。親錯体へのプロトン付加 {式(6)} はカルボキシル基で起こり、全体に配位が弱まる。その結果、生成するプロトン錯体のヨウ化物イオンとの反応 {式(7)} は、親錯体の反応 {式(4)} よりわずかに (<10) 有利になる。同様に、混合配位子錯体のプロトン付加反応 {式(5)} は、親錯体の場合 {式(6)} より有利になる。

一方、DTPA との錯体には置換可能な水分子がない。ヨウ化物イオンとの反応 {式(4)} に当たっては、配位子の一部を解離させる必要があるために、親和性が低い。親錯体へのプロトン付加 {式(6)} は末端のアミノ基で起こる。その結果、生成するプロトン錯体中で、DTPA の三つの供与原子は配位に関与できなくなり、実質的に5座の配位子となっている。このため、ヨウ化物イオンに対する親和性 {式(7)} は著しく増加する。ヨウ化物との混合配位子錯体では末端アミノ基の一つが遊離しているため、プロトン付加反応 {式(5)} は親錯体の場合 {式(6)} に比べて極めて起こりやすい。

アンモニアとの反応の場合には<sup>10(11)</sup>、このような DTPA 錯体の特異的挙動は見いだされていない。これは、錯体へのプロトン付加による反応性の向上が、アンモニアへのプロトン付加により相殺されてしまうためと考えられる。一方、10 座の TTHA との錯体は、強酸性溶液中でもヨウ化物イオンに対して全く反応性を示さなかった。

これらの混合配位子錯体は容易に単離することができ、その X 線結晶構造は、溶液中での推定構造と一致している (Fig. 2)。

### 3 分光学的検出への応用

2 節で述べたような、ハロゲン化物イオンと高い親和性を示す錯体を形成する配位子に、電子的につながった形で発色団又は蛍光団を導入した試薬を用いることによ

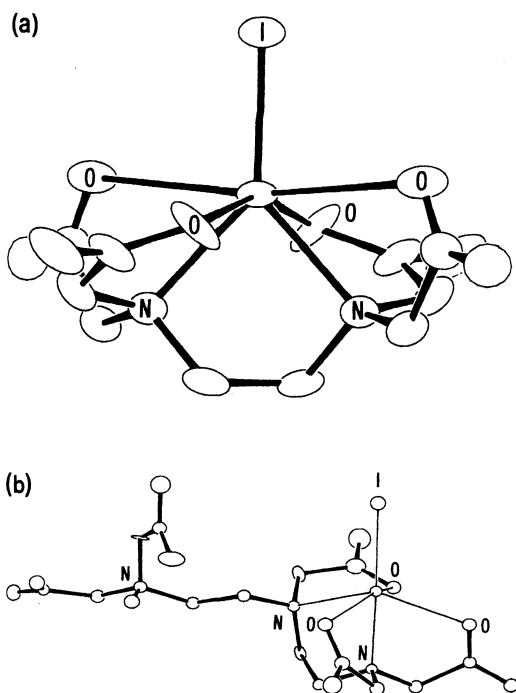


Fig. 2 Perspective views of  $[\text{Hg}(\text{edta})\text{I}]^{3-}$  (a) and  $[\text{Hg}(\text{Hdtpa})\text{I}]^{3-}$  (b)

り、これらのイオンの分光学的な検出が可能となる。

### 3・1 ランタン-アリザリンコンプレキソン法<sup>12)</sup>

ランタン-アリザリンコンプレキソン (ALC; 中性の配位子を  $\text{H}_4\text{L}$  で示す) 錯体は、フッ化物イオンと反応して赤から青に変色する<sup>13)</sup>。この反応を用いると、 $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  レベルのフッ化物イオンを比色定量することができる。

ランタンイオンはフッ化物イオンと難溶性の沈殿を形成することから、フッ化物イオンに対する親和性が高いと考えられがちである。しかし、実際には錯形成定数自体はあまり大きくなく ( $K_{\text{MF}} = 10^{2.69}$ )、アミノポリカルボン酸錯体になると更に小さい ( $< 10^2$ )<sup>2)</sup>。La-ALC 錯体による比色定量法が、上述のように高感度である理由を明らかにするために、発色に与る反応の平衡を解析した。

その結果、La-ALC 錯体は 2 節で述べたような単純な組成ではなく、 $[\text{M}_2\text{L}_2]^{2-}$  や  $[\text{M}_2\text{HL}_2]^-$  のような複核の化学種であることが分かった。ALC は六つの配位可能な原子を持っているが、同一の金属イオンには配位でき

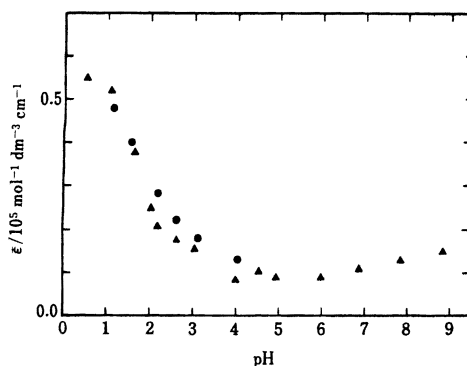


Fig. 3 Plot of apparent molar absorptivity of Zr-SXO system at 530 nm vs. pH in the presence and absence of fluoride

$C_{\text{Zr}} = C_{\text{SXO}} = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .  $C_{\text{F}}/\text{mol dm}^{-3}$ :  $\blacktriangle$ , 0;  $\bullet$ ,  $5 \times 10^{-5}$

ないため、複核の化学種を形成しやすいと考えられる。親錯体とフッ化物イオンとの反応の平衡定数は、通常のアミノポリカルボン酸錯体の場合と比べてかなり大きく、フッ化物イオンが両方のランタンイオンと相互作用するかあるいは水素結合などの補助的な相互作用を受けていることが示唆される。



複数のルイス酸との相互作用により親和性を高める方法は、他の反応系でも広く用いられるようになってきている<sup>1)</sup>。

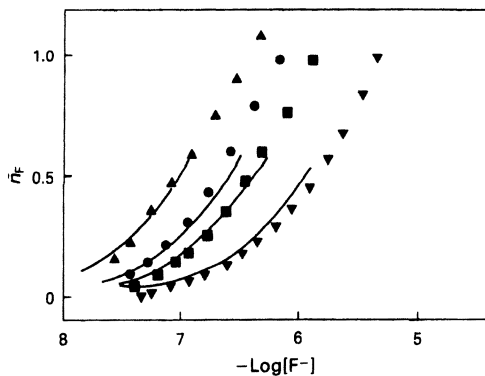
### 3・2 四価金属錯体<sup>14)15)</sup>

陰イオンを高感度に検出するには、複合体中の金属イオン本来の反応性が高いほうが有利である。フッ化物イオンを対象とした場合には、3・1のランタンよりも四価の金属イオンが適している。ジルコニウム-カルセインブルー錯体が、フッ化物イオンの蛍光定量試薬として提案されている<sup>16)</sup>。

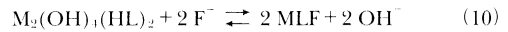
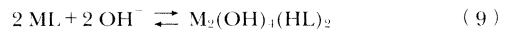
この試薬の骨格を考慮し、芳香環の隣接する位置にフェノール性水酸基とメチルイミノ二酢酸基を有する一連の試薬 ( $\text{H}_4\text{L}$ ; 錯体の電荷省略) と  $\text{Zr}^{4+}$  との錯体について、フッ化物イオンとの反応を検討したところ、いずれも顕著な吸収あるいは蛍光スペクトルの変化を示した<sup>15)</sup>。これらの系についても平衡を解析した結果、分光学的な変化は極めて狭い pH 範囲でしか起こらないのに対して (Fig. 3), 反応自体はかなり広い pH 範囲で起

こっていることが分かった (Fig. 4).

通常の 1:1 錯体は、酸性度の高い (pH<2) 溶液中にのみ存在し、pH の上昇とともに部分的な加水分解反応を起こす {式(9)}. これに伴い、錯体の発色や蛍光が弱まる. この条件でフッ化物イオンが添加されると、混合配位子錯体が生成する {式(10)}. その分光学的特性は親錯体に似ているために、吸収や蛍光の回復が起こる. 加水分解していない 1:1 錯体にフッ化物イオンを加えると反応は起こるが {式(11)}, 分光学的な変化はない<sup>11)</sup>.



**Fig. 4** Plot of  $\bar{n}_F$  vs.  $-\log[F^-]$  for Zr-SXO system at 25°C and at  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{KNO}_3$ .  $C_{Zr} = C_{SXO} = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .  $-\log[H^+]$ : ▲, 1.5; ●, 2.0; ■, 2.2; ▼, 2.7



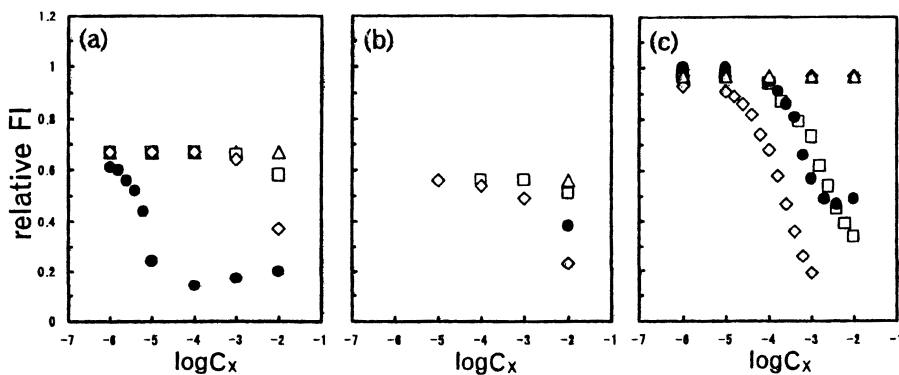
類似の配位子の水銀錯体がヨウ化物イオンの比色定量に用いられている<sup>17)</sup>.

### 3.3 アリールボロン酸<sup>18)</sup>

2.2の結果を基に、近年、糖の認識に用いられているアリールボロン酸を<sup>18)</sup>、ハロゲン化物イオンに対するフルオロイオノホアとして評価した.

1-ナフチルボロン酸のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液に、4種類のハロゲン化物イオンをテトラブチルアンモニウム塩として加えたところ、フッ化物イオンだけが  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  レベルで消光を引き起こした {Fig. 5 (a)}. しかし、水溶液中では反応性が極めて低く、 $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  でも、pH 2付近でわずかな減少を示すだけであった {Fig. 5(b)}. DMSO中では、陰イオンはいずれも“裸の”状態であるために、ホウ素が本来持っている反応性が反映される. 水中では、フッ化物イオンが特に強く水和を受けるために、DMSO中と比較して反応性が顕著に減少する.

この反応性を増加させるために、生成物が陰イオン性であることを考慮して、陽イオン性界面活性剤の作るマイクロな疎水場を用いた. 水との相互作用が遮へいされることにより、アリールホウ酸自体の蛍光が増加するとともに、フッ化物イオンとの反応性もかなり促進することができた {Fig. 5(c)}. 動的消光を示す重ハロゲン化物



**Fig. 5** Plot of relative fluorescence intensity (FI) vs. logarithmic concentration of anions. Concentration of 1-naphthylboronic acid:  $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ; Solvent: (a), DMSO; (b), water; (c),  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  hexadecyltrimethylammonium chloride micellar solution; Anion: ●,  $\text{F}^-$ ; △,  $\text{Cl}^-$ ; □,  $\text{Br}^-$ ; ◇,  $\text{I}^-$ ; ◆,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

以外の陰イオンは全く妨害しない。

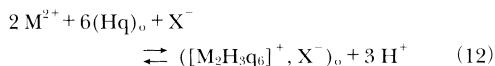
#### 4 分離への応用

陰イオンを分離するには、水溶液中で陽イオンと対を作るだけでなく、異なった相（有機溶媒、樹脂など）へ移動させることが必要である。テトラアルキルアンモニウムイオンを対イオンとするイオン対抽出やイオンクロマトグラフ分離のような場合には、特別な相互作用がないので、選択性は画一化される。ルイス酸との相互作用でこれを補償できれば、新しい選択性が発現することになる。

##### 4.1 陽イオン性錯体のイオン対抽出<sup>19)~22)</sup>

金属イオンの分析に先立つ前処理として、溶媒抽出がしばしば用いられる。キレート系試薬の場合には、中性キレートが有機相に分配されると考えられがちであるが、例外は多い。例えば8-キノリノール (Hq) を用いて、バナジウム (V) を過塩素酸媒体からクロロベンゼンに抽出すると、弱酸性では  $[V_2O_3q_4]_0$  が分配されるのに対して、強酸性では  $([V_2HO_3q_4]^+, ClO_4^-)_0$  や  $([V_2O_2q_4]^+, 2 ClO_4^-)_0$  のようなイオン対が分配される<sup>19)</sup>。  $[V_2O_3q_4]_0$  は、 $\mu$ -オキソ架橋により二量体構造をとっていることがX線結晶解析により明らかになっているが<sup>23)</sup>、陽イオン性錯体の構造は現時点で不明である。

同じく、8-キノリノールで二価の金属イオン ( $M^{2+}$ ) をクロロホルムに抽出する場合、硫酸媒体からは中性錯体である  $[MHq_3]_0$  と  $[M_2H_2q_6]_0$  が分配に与る。しかし、過塩素酸イオンなどの親油性あるいは疎水性の高い陰イオンが共存すると、次式で示されるような陽イオン性錯体のイオン対としての抽出も寄与するようになる。



ここで、 $[M_2H_3q_6]^+$  は、二つの fac-トリス錯体が三つの水素結合により架橋した錯体であることが、桐山らの研究グループにより明らかにされた<sup>24)</sup>。一方、 $[M_2H_2q_6]_0$  は、一つの fac- 及び一つの mer-トリス錯体が二つの水素結合により架橋した錯体である<sup>20)</sup>。

8-キノリノールの選択性を向上させるために2-メチル誘導体 (Hmq) がしばしば用いられる。二価金属イオンを同様に抽出すると、8-キノリノールの場合と同一組成の  $[MH(mq)_3]_0$ 、 $[M_2H_2(mq)_6]_0$ 、 $([M_2H_3(mq)_6]^+, X^-)_0$  のほかに、硫酸媒体からの抽出では  $[M_3(mq)_6]_0$  の、又過塩素酸媒体からの抽出では次式で示される

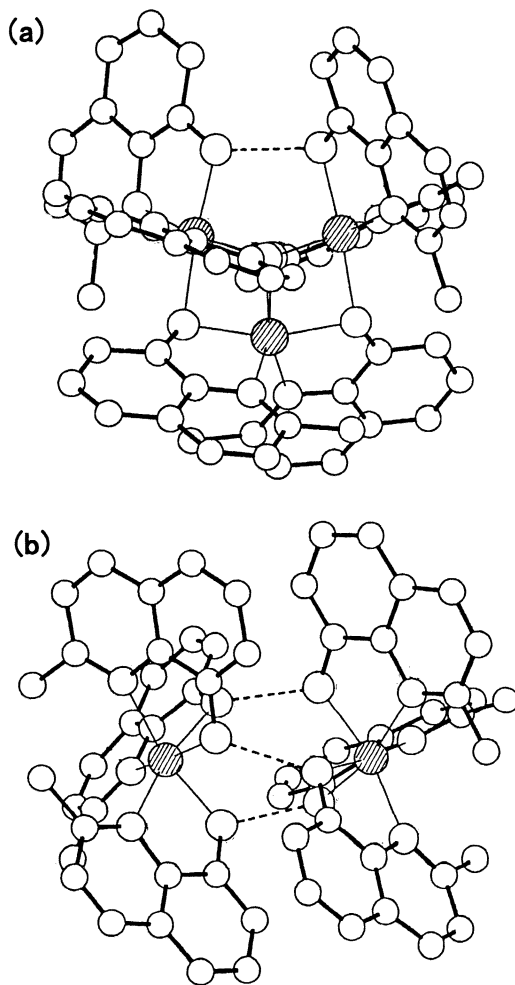
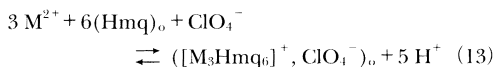


Fig. 6 Perspective views of  $[Ni_3H(mq)_6]^+$  (a) and  $[Ni_2H_3(mq)_6]^+$  (b)

Hatched circles and dotted lines represent nickel atoms and hydrogen bondings, respectively

$([M_3H(mq)_6]^+, ClO_4^-)_0$  の関与が明らかになった。



これらの中性及び陽イオン性三核錯体は、X線結晶解析から、水素結合やフェノキンド酸素の  $\mu$  及び  $\mu_3$  配位により多核化していることが分かった (Fig. 6)。いずれの陽イオン性錯体も大きくかつほぼ球状であり<sup>21)22)</sup>、イオン対として容易に抽出される。

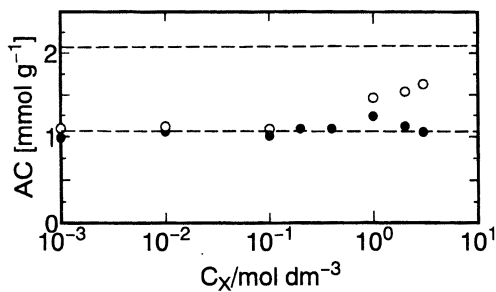


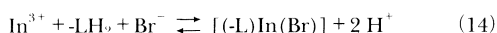
Fig. 7 Effects of the concentration of anions ( $C_x$ ) in supporting electrolytes on the adsorption capacity (AC) of  $\text{In}^{3+}$   
 ●:  $\text{Br}^-$ ; ○:  $\text{ClO}_4^-$ . Horizontal dashed lines correspond to 100 and 50% occupation of IDA groups, respectively

抽出平衡の解析では、イオン強度の調節のために支持電解質が添加される。この塩は、無関係塩などと呼ばれ、化学的には何の役割も果たしていないかのごとき印象を与えるが、上述のように、イオン対抽出の対イオンとして重要な働きをする場合がある。分離に用いる酸性領域での抽出曲線は、共存する陰イオンの種類によってかなり変化する可能性があり、実用に当たっては注意が必要である。

#### 4・2 樹脂相への陰イオンの共吸着<sup>25)26)</sup>

キレート樹脂への吸着も、金属イオン分析の前処理法として広く用いられており、海水への適用などを考慮して、共存塩の効果が詳しく検討されている。例えば、イミノ二酢酸型キレート樹脂 ( $-\text{LH}_2$ ) に対して二価の金属イオン ( $\text{M}^{2+}$ ) は、主に  $[(-\text{L})\text{M}]$  として吸着するが、共存塩はこれを妨害する。その影響の程度は、Gibbs-Donnan モデルや surface complexation theory によって定量的に予測できる<sup>27)28)</sup>。

三価の金属イオン ( $\text{M}^{3+}$ :  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) のイミノ二酢酸型キレート樹脂への吸着平衡を解析したところ、主に  $[(-\text{L})(-\text{LH})\text{M}]$  が、又 3 族イオンの場合には  $[(-\text{LH})_3\text{M}]$  も樹脂相で生成していることが分かった。これらの吸着種は、溶媒抽出の場合の中性キレートに対応すると考えることができる。しかし、 $\text{In}^{3+}$  を臭化物イオン共存下のある条件で吸着させた場合には、次式のような吸着種の生成が観測された (Fig 7)。



臭化物イオンとの親和性が低いほかの金属では、対応する吸着種は検出されなかったため、樹脂相でも配位が起こり混合配位子錯体が生成していると考えられる。臭化物イオン濃度の高い領域で吸着量が減少しているのは、水溶液中で 1:2 以上の高次錯体が生成するためである。

一方、水溶液中での錯形成が無視できる過塩素酸イオンを加えた場合には、吸着量が単純に増加した。こちらの場合には、 $([(-\text{L})\text{In}]^+, \text{ClO}_4^-)$  と書き表すべき化学種であり、イオン対の抽出に対応すると考えられる<sup>29)</sup>。

四価の金属イオン  $\text{Th}^{4+}$  の場合の主な吸着種は  $[(-\text{L})_2\text{M}]$ ,  $[(-\text{L})(-\text{LH})_2\text{M}]$  及び  $[(-\text{LH})_4\text{M}]$  であるが、硝酸イオンが多量に存在すると、同様に吸着が促進される<sup>26)</sup>。

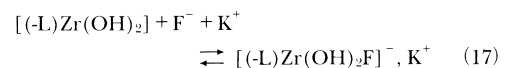
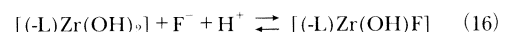
#### 4・3 高分子錯体への陰イオンの吸着<sup>29)</sup>

親水性高分子を基材とするイミノ二酢酸型キレート樹脂に  $\text{Zr}(\text{IV})$  を担持すると、 $\text{Th}^{4+}$  の場合のような高次の錯体は生成せず、次式のような水酸化イオンとの混合配位子錯体として吸着する。

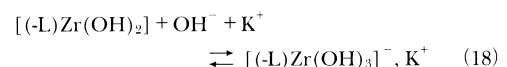


いったん吸着した  $\text{Zr}(\text{IV})$  は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  以下の酸性度では脱着しないので、実質的に固定されていると見なすことができる。

この高分子錯体は、強酸性溶液では {式(16)} に従ってイオン交換的に、弱酸性溶液では {式(17)} に従って付加的にフッ化物イオンを吸着する (Fig. 8)。



一方、塩基性溶液中では次式のように加水分解するために、フッ化物イオンは脱着する。



その挙動は、2・1 で述べた  $\text{Zr}$ -MIDA 錯体とほぼ同じであり、親和性を pH で制御可能なフッ化物イオンの吸着剤とすることができる。

ポリスチレン-ジビニルベンゼンを基材とするキレート樹脂との高分子錯体も、平衡論的にはほぼ同じ性能を



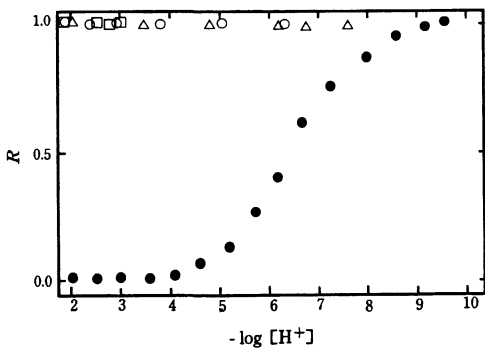


Fig. 8 Plot of relative residual ( $R$ ) vs.  $-\log[H^+]$  on the adsorption of halides ( $X^-$ ) to polymer complex of Zr(IV)

$C_X = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; volume  $40 \text{ cm}^3$  ( $4 \mu\text{mol } X^-$ ). Zr(IV) in polymer complex:  $30 \mu\text{mol}$ . ●:  $F^-$ ; □:  $Cl^-$ ; ○:  $Br^-$ ; △:  $I^-$

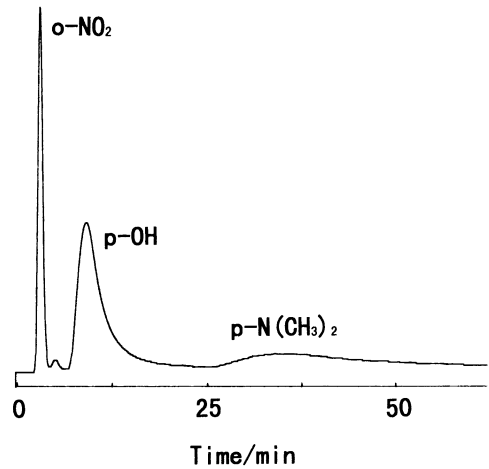


Fig. 9 Typical chromatogram of benzoic acid derivatives using polymer complex of Zr(IV) as a stationary phase

UV detection at 200 nm. Flow rate:  $0.20 \text{ ml min}^{-1}$

持っているが、その吸脱着速度は遅い。これに対して、親水性高分子を基材とする場合、2~3分以内に反応が完結する。

この高分子錯体をミニカラムに充てんし、フッ化物イオン選択電極を検出器とするフロー系に組み込んで、性能を評価したところ、少なくとも  $5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  のフッ化物溶液を定量的に吸着することが明らかとなった。共存イオンによる妨害も少なく、高い選択性を示した。特級 NaCl 及び食塩を  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の溶液として注入したところ、それぞれ  $5 \times 10^{-8}$  及び  $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  のフッ化物イオンが検出された。

#### 4.4 IMAC 固定相としての高分子錯体<sup>30)</sup>

4.3 の高分子錯体は、陰イオンのクロマトグラフ分離における固定相としても用いることができる。無機陰イオンの分離に適用したところ、 $F^-$  及び  $H_2PO_4^-$  は強く、 $HCO_3^-$  及び  $SO_4^{2-}$  は弱く保持されるのに対して、他のハロゲン化物イオンは全く保持されないなど、通常の固定相とは異なる選択性を示した。

Fig. 9 には水を溶離剤として安息香酸誘導体を分離し、200 nm で紫外検出した場合のクロマトグラムの一例を示す。pH 緩衝液を溶離剤に用いた場合には、pH が高いほど溶出は早くなった。4.3 で述べたフッ化物イオンの吸着の場合と同様に、pH の上昇により Zr(IV) の部分的な加水分解が進み、吸着性が低くなるためである。

水を溶離剤とした場合の保持能  $k'$  の対数値と安息香

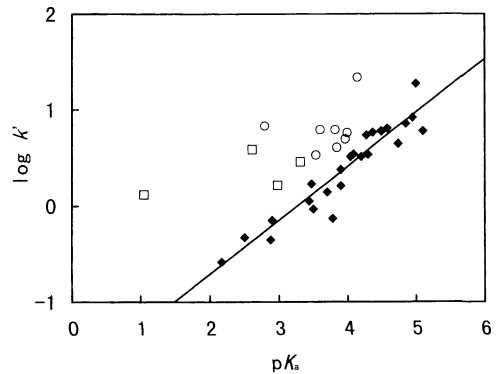


Fig. 10 Plot of  $\log k'$  vs.  $pK_a$  for benzoic acid derivatives

□: those having an OH group at an ortho-position to the COOH group; ○: those having a lipophilic group; ◆: others

酸誘導体の  $pK_a$  の間には、Fig. 10 中の ◆ で示すような相関性がある。カルボキシル基のオルト位にヒドロキシル基を有する誘導体 (□ で示す) の上方への逸脱は、キレート環の生成によっており、ジルコニアを固定相とする場合にも観測されている<sup>31)</sup>。これとは別に、ハロゲン置換体及びナフタレンカルボン酸 (○ で示す) も上に逸脱している。官能基を持たないベンゼンもかなりの保持を受けることから、この固定相への分配には脂溶性

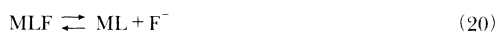
も寄与していることが分かる。脂溶性が同程度であれば、試料の保持をその塩基性から予測できる。

## 5 マスキング

陰イオンを定量する際、金属イオンが存在してその陰イオンと錯体を形成していると、負の誤差が生じる。検出系が堅牢で乱されない場合には、金属イオンに対するマスキング剤を添加することにより、陰イオンを溶液中に遊離させて定量することができる。フッ化物イオンを定量するためにマスキング剤を添加した際に起きる反応は、しばしば次のように記されている。



しかし、マスキング剤が過剰である限り、むしろ次式がその性能を支配していることが明らかとなった。



つまり、2:1 で述べた混合配位子錯体の安定性が低い系は、フッ化物イオンの定量における当該金属イオンの妨害を除去するためのマスキングに適している。

### 5・1 アルミニウムイオンのマスキング<sup>32,33)</sup>

あまり高濃度でないアルミニウムイオンのマスキングにはアミノポリカルボン酸で十分であるが、EDTAよりはCDTAのほうがかなり能力が高い<sup>32)</sup>。高濃度の場合には、むしろ逐次に錯形成するチロンなどのほうがマスキング剤として優れている<sup>33)</sup>。氷晶石などのように、フッ化物イオンに対して化学量論比でアルミニウムが含まれるような試料でも、アルカリ溶融して溶液化した後、簡便に分析することができた。

### 5・2 四価金属イオンのマスキング<sup>34,35)</sup>

四価の金属イオンのマスクには、EDTAやCDTAは不適切で、DTPAを用いなければならない。フッ化物ガラス<sup>34)</sup>やその原料<sup>35)</sup>中の主成分としてのフッ化物イオンを定量することができた。

## 6 おわりに

ルイス酸に対する陰イオンの親和性の差を利用する新しい分離・検出法の開発には、混合配位子錯体の安定性に関する系統的な研究の結果が有効であった。遠回りのようであるが、基礎データの重要性を改めて実感した。

最近では、目的とする陰イオンに対して水素結合ある

いはルイス酸との配位結合が効率的に起こるように精巧にデザインされた人工レセプターが数多く発表されるようになっており、純粋化学として興味深い。しかし、脱水した有機溶媒中でしか機能を発揮できないといったように、実用的にせい弱なものが多いのも事実である。実学たる分析化学を専門とするものとして、水溶液中でも十分に機能を発現するような、たくましいレセプターの開発を目指してゆきたい。

本研究は、名古屋工業大学応用化学科の故中川元吉教授及び和田弘子教授主宰の研究室で、スタッフ、大学院生、学部生など多くの方々の協力の下に行われたものである。日本分析化学会中部支部40周年記念論文として発表の機会を与えてくださった関係者の方々と併せて、深く感謝致します。

## 文 献

- 1) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana(Ed.): "Supramolecular Chemistry of Anions", (1997), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 2) A. Yuchi, H. Hotta, H. Wada, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1379 (1987).
- 3) A. Yuchi, T. Ban, H. Wada, G. Nakagawa: *Inorg. Chem.*, **29**, 136 (1990).
- 4) A. Yuchi, N. Hokari, H. Terao, H. Wada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3173 (1996).
- 5) A. E. Martell, R. D. Hancock: "Metal Complexes in Aqueous Solutions", (1996), (Plenum Press, New York).
- 6) 桜井順子, 湯地昭夫, 和田弘子: 日本分析化学会第46年会講演要旨集, p. 136 (1997).
- 7) S. L. Grassino, D. N. Hume: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 421 (1971).
- 8) R. E. Mesmer, K. M. Palen, C. F. Baes: *Inorg. Chem.*, **12**, 89 (1973).
- 9) 湯地昭夫, 山田信幸, 中野浩征: 日本分析化学会第43年会講演要旨集, p. 286 (1994).
- 10) G. Schwarzenbach, G. Anderegg: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **282**, 286 (1955).
- 11) M. Tabata, M. Tanaka: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1005 (1975).
- 12) A. Yuchi, H. Mori, H. Hotta, H. Wada, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3889 (1988).
- 13) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3577.
- 14) A. Yuchi, N. Hokari, H. Wada, G. Nakagawa: *Analyst (London)*, **118**, 219 (1993).
- 15) A. Yuchi, H. Murase, H. Wada: *Anal. Sci.*, **11**, 221 (1995).
- 16) T. L. Har, T. S. West: *Anal. Chem.*, **43**, 136 (1971).
- 17) 野村俊明: 日化, **88**, 961 (1967).
- 18) T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 1910 (1996).
- 19) A. Yuchi, S. Yamada, M. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **115**, 301 (1980).

- 20) A. Yuchi, K. Imai, H. Wada, S. Shiro, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3847 (1986).
- 21) A. Yuchi, M. Shiro, H. Murakami, H. Wada, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 677 (1990).
- 22) A. Yuchi, H. Murakami, M. Shiro, H. Wada, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 3362 (1992).
- 23) S. Yamada, C. Katayama, J. Tanaka, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **23**, 253 (1984).
- 24) H. Kiriya, Y. Yamagata, K. Suzuki: *Acta Crystallogr.*, **C42**, 785 (1986).
- 25) A. Yuchi, T. Sato, Y. Morimoto, H. Mizumo, H. Wada: *Anal. Chem.*, **69**, 2941 (1997).
- 26) 湯地昭夫, 吉田典史, 和田弘子: 日本化学会第74春季年会講演要旨集, p. 362 (1998).
- 27) M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini, A. Profumo: *Anal. Chem.*, **65**, 2522 (1993).
- 28) W. H. Holl, J. Horst, M. Wernet: *React. Polym.*, **14**, 251 (1991).
- 29) A. Yuchi, H. Terao, T. Niwa, H. Wada: *Chem. Lett.*, **1994**, 1191.
- 30) 湯地昭夫, 渡辺泰崇, 米本智則, 水野靖治, 和田弘子: 日本分析化学会第47年会講演要旨集, (1998), 印刷中.
- 31) J. A. Blackwell, P. W. Carr: *Anal. Chem.*, **64**, 853 (1992).
- 32) A. Yuchi, K. Ueda, H. Wada, G. Nakagawa: *Anal. Chim. Acta*, **186**, 313 (1986).
- 33) A. Yuchi, N. Yanai, H. Wada, G. Nakagawa: *Analyst (London)*, **113**, 1405 (1988).
- 34) A. Yuchi, J. Baba, H. Wada, G. Nakagawa: *Analyst (London)*, **116**, 45 (1991).
- 35) A. Yuchi, T. Niwa, H. Wada: *Analyst (London)*, **120**, 167 (1995).

## 要 旨

多座の配位子とハロゲン化物イオンを含む混合配位子錯体の生成平衡を系統的に検討した。得られた結果を基に、ルイス酸を含むレセプターによる陰イオンの分離・検出を試み、次のような成果を得た。(1) フッ化物イオンの比色及び蛍光定量に用いられてきた反応の平衡を解明するとともに、新しい反応系を開発した;(2) 金属イオンのキレート抽出及びキレート樹脂への吸着を陰イオンが促進する機構を解明した;(3) Zr(IV) の高分子錯体を用いてフッ化物イオンを選択的に吸着・濃縮できること、又陰イオンをイオンクロマトグラフ分離できることを示した;(4) フッ化物イオンの電位差定量を妨害する金属イオンに対するマスキング剤を選択する際の基準を明らかにした。