

ノート\*

## コバルト錯体担持固相の酸化還元による陰イオンの吸脱着制御

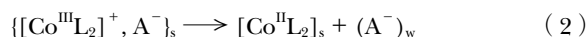
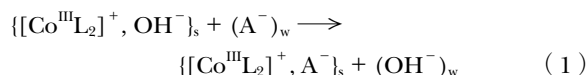
安井 孝志<sup>®1</sup>, 森部 俊亮<sup>1</sup>, 杉江 俊輔<sup>1</sup>, 小玉 誠<sup>1</sup>, 高田 主岳<sup>1</sup>, 湯地 昭夫<sup>1</sup>

### 1 緒 言

固相抽出法は、環境負荷の大きい溶媒抽出法に代わる手法として、環境、食品、薬学などのさまざまな分野で広く用いられており、化学物質試験の公定法としても採用されている<sup>1)</sup>。目的成分の性質（親水性、疎水性、電荷等）に応じて、最適な固相抽出剤が選択される。基本的な捕集の機構にはイオン交換型、逆相型などがあり、吸着剤（シリカゲル、有機ポリマー等）自体が捕集機構を発現する以外に、吸着剤に官能基を物理的もしくは化学的に導入することによって異なる捕集特性を発現させることも可能である。例えば、オクタデシル基結合型シリカゲル（ODS）に界面活性剤を担持してイオン交換能を発現させるなど、固相抽出剤の修飾に関する研究は多く行われている<sup>2)</sup>。

本研究では、陰イオン交換樹脂として広く用いられているアルキルアンモニウム基のように恒久的に+1の電荷を有する官能基ではなく、電荷を自在に+1もしくは0に変換し得る化合物を修飾した固相の開発を目的とする。過去の研究において、一連の *o*-ヒドロキシアゾ誘導体（中性型：HL）のコバルト錯体の酸化還元電位  $E_{ML_2}^0$  ( $ML_2^{0/+}$ ; M:  $Co^{II/III}$ ) が調べられ、その中で、 $E_{ML_2}^0 \geq -0.5$  V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (ferrocene/ferricinium) を与えるコバルト錯体は、アセトニトリル水溶液中で酸化体 ( $[Co^{III}L_2]^+$ ) 及び還元体 ( $[Co^{II}L_2]$ ) のいずれでも安定種として存在できることが示された<sup>3)</sup>。今回新たに、2-(2-ピリジルアゾ)フェノールを基本骨格とし、疎水性部位としてオクチル基あるいはポリビニル基を有する化合物を合成し、そのコバルト錯体を ODS シリカゲルあるいはスチレンジビニルベンゼンポリマーゲルを充填した固相カートリッジに担持し、疎水性陰イオンの吸脱着への応用性を評価した。このような酸化還元反応を利用した固相の報告例はまだ少ない<sup>4)5)</sup>。

陰イオン ( $A^-$ ) の吸脱着機構を、コバルト錯体 ( $[Co^{II/III}L_2]^{0/+}$ ) を例として次に示す。



ここで、添字の *s* と *w* はそれぞれ固相あるいは水相に存在する化学種を示す。

### 2 実 験

#### 2.1 試 薬

本検討に用いた2種類のピリジルアゾ化合物、2-(2-ピリジルアゾ)-4(*n*-オクチル)フェノール (PAOP, Fig. 1A) とポリビニル誘導体 (PVPPA, Fig. 1B) は以下のように合成した。エタノール 300 mL をナスフラスコに取り、そこに、既報にしたがって合成した2-ピリジンジアゾニウム塩<sup>6)</sup> 5 g と 4-*n*-オクチルフェノール (和光純薬工業製) 5 g あるいはポリ-4-ビニルフェノール (マルカリンカー M, 数平均分子量 1100, 丸善石油化学製) 5.7 g を加え、40 °C で 24 時間カップリングさせた。その後、二酸化炭素を1時間溶液に通して中和することにより粗生成物を得た。粗生成物をエタノール/水混合溶媒に溶解させて疎水性カートリッジ InertSep C18-C (500 mg/6 mL, ジーエルサイエンス製)

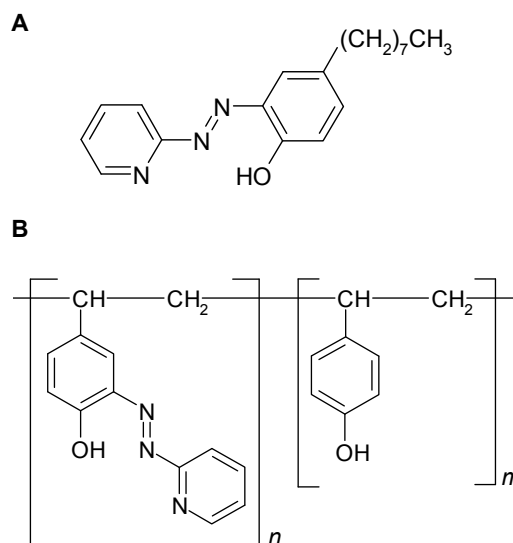
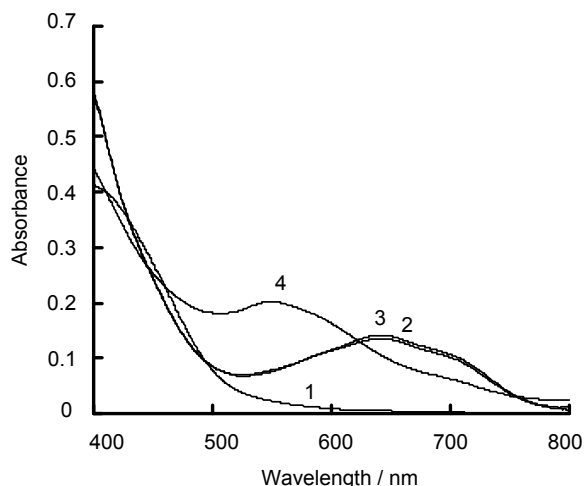


Fig. 1 HL forms of PAOP (A) and PVPPA (B)

\* 故 高木 誠教授追悼論文

® E-mail: yasui.takashi@nitech.ac.jp

<sup>1</sup> 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町



**Fig. 2** Absorption spectra of PVPPA complexes  
 PVPPA,  $3.1 \times 10^{-5}$  M ; Co,  $1.0 \times 10^{-4}$  M ;  $\text{NaIO}_4$ ,  
 $1.0 \times 10^{-4}$  M ; ascorbic acid,  $1.0 \times 10^{-4}$  M. Solvent,  
 ethanol-water (80 : 20, v/v). 1, PVPPA ; 2, PVPPA  
 + Co(II); 3, PVPPA + Co(II) +  $\text{NaIO}_4$ ; 4, PVPPA +  
 Co(II) + ascorbic acid.

に通液し、ピリジリアゾ化合物が吸着した固相を水、エタノール/水混合溶液で順次洗浄して不純物を分離した。エタノールを通液してピリジリアゾ化合物を溶出後、エバポレーターで溶媒を除去した。PVPPAに導入されたピリジリアゾ基の平均数を元素分析で得られた炭素と窒素の構成比率により求めたところ、Fig. 1において  $n = 1$ ,  $m = 8$  であると推定された。ポリ-4-ビニルフェノールの4当量の2-ピリジンジアゾニウム塩を用いた合成も行ったが、元素分析の結果は1当量の場合とほぼ一致し、ピリジリアゾ基の導入率の向上はみられなかった。コバルト(II)水溶液は、試薬特級硝酸塩(和光純薬工業製)により調製した  $10^{-2}$  Mストック溶液(pH 2)を適宜希釈して用いた。疎水性陰イオンのサンプルとしては、吸光光度法により定量が容易な4-(ジメチルアミノ)アゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム(メチルオレンジ, 和光純薬工業製)を選択した。その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま使用した。水はLV-10型超純水製造装置(東レ製)により精製したものをを用いた。

## 2.2 コバルト錯体を担持した固相カートリッジの調製

固相カートリッジとして、ODSシリカゲルを充填したInertSep C18-C (500 mg/6 mL, ジーエルサイエンス製)とスチレンジビニルベンゼンポリマーゲルを充填したInertSep PLS-2 (265 mg/6 mL, ジーエルサイエンス製)を用いた。  $1 \times 10^{-2}$  Mピリジリアゾ化合物エタノール溶液2 mLに  $1 \times 10^{-2}$  Mコバルト(II)溶液1 mLと微量のアスコルビン酸粉末を加えることにより、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ 溶液を調製した。このエタノール-水組成で  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ の沈殿はみられ

なかった。メタノール5 mL及び水10 mLを通液してコンディショニングした固相カートリッジに  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ 溶液を通液した。溶出液に  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ の吸収がみられたときは、溶出液に水0.1 mLを加え、再度固相カートリッジに通液した。溶出液に  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ の吸収がなくなるまで、この操作を繰り返した。この際、錯体の沈殿が生じないように注意した。水10 mL及びエタノール水溶液10 mLを通液することにより  $\{[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+, \text{OH}^-\}_s$ 型を得た。

## 2.3 メチルオレンジの吸脱着操作

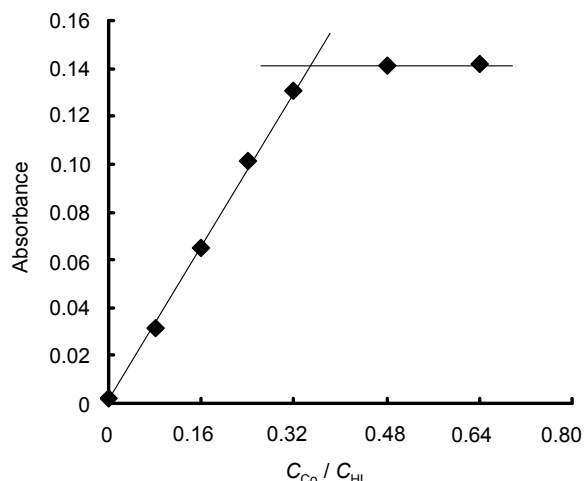
メチルオレンジの吸脱着操作にはAC-2110型ペリスタポンプ(アトー製)を用いた。吸着及び脱着操作時の流量はそれぞれ0.25 mL/min及び1.0 mL/minに設定した。  $1 \times 10^{-5}$  Mメチルオレンジエタノール水溶液100 mLを  $\{[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+, \text{OH}^-\}_s$ 型固相カートリッジに通液したのち、エタノール水溶液で洗浄した。ペリスタポンプを挟んで固相カートリッジの出口と入口を直結し、  $1 \times 10^{-2}$  Mアスコルビン酸エタノール水溶液5 mLを30分間循環させた。さらにエタノール水溶液5 mLで洗浄し、メチルオレンジをカートリッジから脱着させた。メチルオレンジの吸着率は、UV-2200A型自記分光光度計(島津製作所製)を用いて作成した検量線(465 nm)から算出した[吸着量(mol)/全物質質量(mol)  $\times 100$  (%)]. なお、すべての検討において、メチルオレンジの吸着操作及び脱着操作時にカートリッジから溶出した溶液の吸光度を測定することにより、その物質質量の総和が全物質質量の98~100%になることを確認した。脱着後の  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ 型固相カートリッジは、水10 mL及びエタノール水溶液10 mLを通液することにより  $\{[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+, \text{OH}^-\}_s$ 型に再生した。

## 3 結果と考察

### 3.1 ピリジリアゾ化合物とコバルト(II)との錯形成反応

エタノール-水混合溶媒中におけるPAOPあるいはPVPPAとコバルト(II)との錯形成反応を調べた。ピリジリアゾフェノールを基本骨格とする両者の錯形成挙動はほとんど同じであった。PVPPAに関して各条件下で得られた吸収スペクトルをFig. 2に示す。大気下の溶液で得られた吸収スペクトルは過ヨウ素酸ナトリウム共存下の溶液で得られた  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+$ のスペクトルに一致した。一方、アスコルビン酸共存下の溶液では、  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ 固有の吸収スペクトルが得られた。以上のことから、これらのピリジリアゾ化合物を用いることにより、大気下で、アスコルビン酸共存の有無により、コバルト錯体の酸化還元による電荷の制御が可能であることが示された。

Fig. 3にPVPPAとコバルト(II)に関するモル比法(640 nm)の結果を示す。屈折点を得られたモル比は0.35であった。PVPPAの濃度は、PVPPAが2.1で推定した構造で

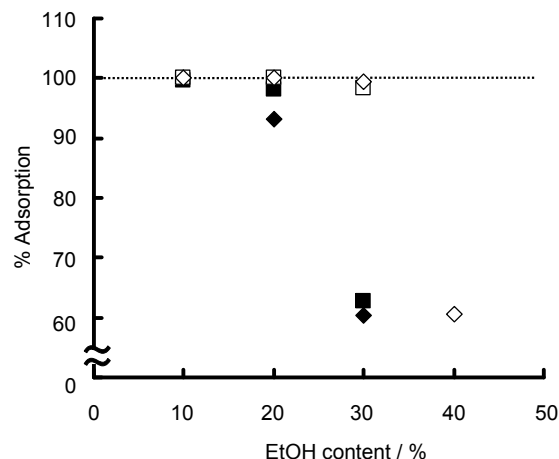


**Fig. 3** Mole-ratio method for the Co(II)-PVPPA complex PVPPA,  $3.1 \times 10^{-5}$  M; solvent, ethanol-water (80 : 20, v/v); detection wavelength, 640 nm.

あると仮定し、数平均分子量 1206 として<sup>ひょう</sup>秤量値から算出しているため、必ずしも厳密ではないが、PAOP を含め通常の  $[Co^{III}L_2]^+$  で得られるモル比 0.5 に対してこの値は著しく小さい。上述のように、PVPPA コバルト錯体の酸化還元特性及び吸収スペクトルは PAOP とほとんど変わらないことから、コバルトイオンが PVPPA のピリジルアゾフェノール部位と 1 : 2 の組成比で錯体を形成していることが示唆される。PVPPA の 1 分子あたりのピリジルアゾ基の平均数を 1 と推定したが、2 個以上有する分子も存在することが予想され、ポリマーであることによる自由度の抑制からそれらのピリジルアゾ基の一部が反応に関与できないと考えられる。PVPPA の 1 分子あたりのピリジルアゾ基の数を 1 と仮定すると、0.35 という数値から、PVPPA では PAOP と同条件で  $[Co^{II}L_2]$  を形成させた場合、その反応率は PAOP の約 70 % と見積られる。なお、以下の検討に用いた固相は、実験 2・2 にしたがって調製したものであり、担持するコバルト錯体の濃度補正 (100/70 倍) は行っていない。

### 3・2 メチルオレンジの吸着に対するエタノール組成の影響

コバルト錯体を担持した固相カートリッジへの疎水性陰イオンの吸着機構として、 $[Co^{III}L_2]^+, OH^-$  とのイオン交換作用以外に、錯体及び担体との疎水性相互作用が挙げられる。イオン交換作用が支配的であるためには、疎水性相互作用を抑制するために、通液する溶液すべてに有機溶媒を添加する必要がある。まず、錯体を担持していない InertSep C18-C (ODS シリカゲル) と InertSep PLS-2 (スチレンジビニルベンゼンポリマーゲル) に対するメチルオレンジの吸着率を調べた。InertSep C18-C ではメチルオレンジ溶液中のエタノール含有率 10 % 以上の条件でメチル



**Fig. 4** Effect of the EtOH content on the adsorption of methyl orange

Anion, 100 mL of  $1.0 \times 10^{-5}$  M methyl orange in aqueous ethanol. Flow-rate,  $0.25 \text{ mL min}^{-1}$ . Solid phase (sorbent): open symbols, styrene-divinyl benzene copolymer; closed symbols, ODS. Solid phase (ligand):  $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ , PVPPA;  $\square$ ,  $\blacksquare$ , PAOP.

オレンジの吸着率は約 1 %, また、InertSep PLS-2 ではエタノール含有率 30 % 以上の条件でメチルオレンジの吸着率は約 2 % となり、担体への吸着がほとんど無視できることが分かった。2・2 に従って調製した 4 種類の固相カートリッジを用いて、メチルオレンジの吸着に対するエタノール組成の影響を調べた (Fig. 4)。InertSep C18-C に担持した PAOP あるいは PVPPA の  $[Co^{III}L_2]^+, OH^-$  での  $OH^-$  とメチルオレンジとの陰イオン交換に対するエタノール組成の影響はほぼ同じであった。エタノール含有率 30 % で吸着率が 60 % まで低下した。一方、InertSep PLS-2 に担持した PAOP あるいは PVPPA の  $[Co^{III}L_2]^+, OH^-$  では、InertSep C18-C に比べて、プロットがエタノール含有率 10 % 分、高濃度側にシフトした。エタノール含有率 30 % でもメチルオレンジの吸着率の低下はみられなかった。なお、InertSep PLS-2 に担持した PAOP 錯体では、エタノール含有率 40 % の条件下で、担体から錯体の一部が脱離したため、メチルオレンジの正確な吸着率を求めることができなかった。

### 3・3 メチルオレンジの吸着に対する試料共存イオンの影響

InertSep PLS-2 に担持した PVPPA の  $[Co^{III}L_2]^+, OH^-$  での  $OH^-$  とメチルオレンジとの陰イオン交換は、エタノールだけでなく、試料中に共存する過塩素酸イオンあるいは塩化物イオンの影響も受けにくいことが分かった。エタノール含有率 30 % という比較的厳しい条件でさえ、メチルオレンジの吸着率は、100 倍過剰の過塩素酸イオンや塩

化物イオンが存在しても 99 % 以上であった。InertSep C18-C に担持した PAOP の  $\{[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+, \text{OH}^-\}_s$  で、エタノール含有率 20 % の条件下、10 倍過剰の過塩素酸イオンあるいは塩化物イオンの存在によりメチルオレンジの吸着率が 90 % 以下になったのと対照的である。固相担体の種類が  $\{[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^+, \text{OH}^-\}_s$  での  $\text{OH}^-$  とメチルオレンジとの陰イオン交換に影響を与えることは、固相を構築する上で非常に興味深い。今後さらなる検討が期待される。

(2011 年 9 月, 日本分析化学会)  
第 60 年会上において一部発表

#### 謝 辞

本研究で使用したポリ-4-ビニルフェノール (マルカリ

ンカー M) は丸善石油化学株式会社より提供されたものであり、ここに感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 田口 茂 : ぶんせき (*Bunseki*), **2008**, 343.
- 2) R. M. Cassidy, S. Elchuk : *Anal. Chem.*, **54**, 1558 (1982).
- 3) T. Yasui, Y. Nunome, T. Ohnishi, M. Yamaguchi, S. Tamamura, A. Yuchi : *Anal. Sci.*, **24**, 1575 (2008).
- 4) U. Rudel, M. Meyerhoff : *Anal. Chim. Acta*, **392**, 191 (1999).
- 5) C. K. Chambliss, M. A. Odom, C. M. L. Morales, C. R. Martin, S. H. Strauss : *Anal. Chem.*, **70**, 757 (1998).
- 6) K. Ohshita, H. Wada, G. Nakagawa : *Anal. Chim. Acta*, **140**, 291 (1982).

## Control of Adsorption/Desorption of Anions Based on Redox of Solid Phase Coated with Cobalt Complexes

Takashi YASUI<sup>®1</sup>, Shunsuke MORIBE<sup>1</sup>, Shunsuke SUGIE<sup>1</sup>,  
Makoto KODAMA<sup>1</sup>, Kazutake TAKADA<sup>1</sup> and Akio YUCHI<sup>1</sup>

<sup>®</sup> E-mail : yasui.takashi@nitech.ac.jp

<sup>1</sup> Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received October 15, 2011 ; Accepted January 31, 2012)

The adsorption-desorption behaviors of hydrophobic anion on the solid phase coated with redox-active metal complexes ( $\text{ML}_2^{+/0}$  ; M,  $\text{Co}^{\text{III/II}}$  ;  $\text{L}^-$ , pyridylazo compounds) were investigated. The combination of a cobalt complex of poly vinyl phenol introduced with a 2-pyridylazo group and a solid-phase extraction cartridge packed with styrene-divinyl benzene copolymer sorbent showed the highest adsorption capacity for methyl orange as a hydrophobic anion. The percentage adsorption of methyl orange (1.0  $\mu\text{mol}$ ) on this solid phase was more than 99 %, even in the presence of a 100-fold stoichiometric excess of coexisting anions ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Methyl orange molecules were desorbed by reducing the cobalt complexes in the solid phase with a  $1.0 \times 10^{-2}$  M ascorbic acid solution.

**Keywords** : solid-phase extraction ; 2-(2-pyridylazo)phenol derivatives ; redox-active metal complexes ; anions.