

総合論文*芳香環ペンダントアーム型多座配位子を用いるイオン分離
へのアプローチ

平山 直紀**

Approach to ion separation using polydentate ligands having
aromatic-ring pendant arms

Naoki HIRAYAMA **

** Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi,
Ishikawa 920-1192

(Received 18 June 1998, Accepted 6 August 1998)

The analytical use of polydentate ligands having plural "aromatic-ring pendant arms," such as 2-pyridylmethyl, 1-pyrazolylmethyl and 2-hydroxyphenylmethyl groups, for not only the separation of cations, but also that of anions, was investigated fundamentally. These ligands generally have a specific nature at many points, such as hydrophobicity, electric effects, structural rigidity and sterical selectivity, originating from the aromatic-ring pendant arms; also, upon the mutual separation of many kinds of metal cations by solvent extraction they can act as extraction reagents having specific reaction selectivity. As one example, the extraction selectivity of divalent transition metal cations using *N,N'*-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (H_2bbpen) did not agree with the Irving-Williams series of stability; it was suggested that ion-size recognition based on the cavity size of the ligand acted in this extraction system. Upon the extraction of trivalent lanthanoids, as another example, *N,N'*-bis(5-nitrosalicylidene)-1,2-ethanediamine ($H_2Nsalen$) showed high performance for their mutual separation, originating from the structural rigidity of the ligand. Furthermore, an immobilized charged complex between bis(2-pyridylmethyl)amino group (bpa-group) and a metal cation was useful as an anion-exchange group in ion chromatography, having specific anion selectivity originating from its additional ligand-exchange ability.

Keywords : polydentate ligands having aromatic-ring pendant arms; structural rigidity and steric selectivity; solvent extraction; ion chromatography; anion-exchange group having ligand-exchange ability.

1 緒 言

錯形成反応は、金属イオンの分離・定量に用いられる最も基本的な化学反応の一つである。溶媒抽出法による金属イオンの抽出分離には様々なキレート試薬が用いら

* 中部支部創立40周年記念

** 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

れており、又各種の発色試薬や蛍光試薬も、錯形成による電子状態の変化に依拠するものが多い。

多座配位子を用いて金属イオンの分離を行う場合、選択性の発現にはキレート環のサイズやドナー原子間の距離（バイトサイズ）が重要な因子となっている¹⁾。又、クラウンエーテル類²⁾やカリックスアレーン誘導体³⁾などの大環状化合物を用い、環構造とのサイズ適合性によってイオンを分離する試みも多数行われている。

ところで、分離の対象となる金属イオンの配位数は一般的に6あるいはそれ以上であるが、分離に最も良く用いられている錯形成試薬は二座程度の配位子である。反応速度などの問題はあがるが、金属イオンの持つ高い電子対受容能力を選択的認識に有効活用するためには、よりドナー原子数の多い配位子を巧妙に設計・利用していくことが重要となるであろう。

錯体化学の分野では、2-ピリジルメチル基や1-ピラゾリルメチル基、2-イミダゾリルメチル基、2-ヒドロキシフェニルメチル基など、芳香環を結合した“ペンダントアーム（pendant arm）”を複数有する多座配位子が、生体内反応のモデル錯体合成などに広く利用されている。このような配位子は、芳香環ペンダントアームの結合部位や結合状態の選択により、構造的な剛直性（rigidity）や金属イオンに対する配位環境の立体的制御を比較的容易に実現できる。又、ピリジン環やピラゾール環のような含窒素複素環をペンダントアームの先端に結合させた多座配位子の場合には、電荷を有さないドナー原子を多数有することになるため、一般に用いられているエチレンジアミン四酢酸（EDTA）などのカルボン酸アーム型多座配位子とは、錯形成における電子的な効果や形成された錯体の電荷などの面で大きな差異が発現することになる。

著者らは、芳香環ペンダントアーム型配位子の持つこの剛直性や立体的選択性、更にはペンダントアーム構造に基因する配位子及び錯体の疎水性に着目し、これを各種のイオン分析に利用することを指向した研究を進めている。具体的には、これらの特性を直接的に利用した、より機能の高い金属イオン分離法の創出のための各種基礎検討を行っており、又ペンダントアーム型配位子錯体の安定度の高さを間接的に利用し、いわゆる配位不飽和荷電金属錯体（厳密には溶媒配位型錯体）のアクセプターとしての能力を活用して、陰イオンの新しいクロマトグラフ分離法の構築をも試みている。本論文では、これまでの研究の成果の概要について紹介する。

2 芳香環ペンダントアーム型配位子を用いる金属イオンの分離

この章で紹介する研究に用いたペンダントアーム型配位子の構造式を Fig. 1 に示す。

2.1 無電荷6座配位子 tpen, tpzen 及びその誘導体

tpen は多くの二価遷移金属イオンと 1:1 の錯体を形成することが知られている⁴⁾が、その分析化学的利用は、細胞内カルシウムイオンの蛍光光度定量の際のマスキング剤⁵⁾などとどまっている。又、Driessen によって合成された⁶⁾配位子 tpzen 及び Me₃tpzen は、tpen よりも錯形成能が低いと考えられており、その分析化学的利用はこれまで全く検討されていない。

2.1.1 二価遷移金属イオンの抽出挙動⁷⁾ 著者らは、これらの配位子を二価金属イオン（M²⁺）のイオン対抽出のための錯形成試薬として用いることにより、ペンダントアーム末端の環構造に依拠した選択性の発現を期待できると考え、過塩素酸塩存在下でのニトロベンゼンへの抽出挙動を検討した。上記のように、これらの配位子は水溶液中で M²⁺ と 1:1 錯体を形成しうることから、配位子を L¹ とすると、M²⁺ の抽出平衡は



（添字 o は有機溶媒を示す）のようになると予想される。

tpzen 及び Me₃tpzen による M²⁺ の抽出曲線の例を Fig. 2 に示す。tpzen と Me₃tpzen との間で選択性に顕著な差異が見られることから、ペンダントアームの選択性への寄与が推定された。

抽出に関与する L¹ の分子数を知るために行った金属イオン分配比（D）対配位子初濃度 [C₀(L¹)] の log-log プロットスローブ解析の結果の一例を Fig. 3 に示す。興味深いことに、抽出化学種における M²⁺ と L¹ との組成比は、1:1 ではなく 1:2~3 であるという結果が得られた。これは、配位能を有さないフェニルメチル基をペンダントアームとする tben を用いた場合と同じである。言い換えれば、L¹ はエチレンジアミン型二座配位子として機能し、ペンダントアームは疎水性制御やかさ高さによる立体効果など錯形成以外の面で抽出選択性に寄与しているものと考えられる。

抽出能の大小は、おおむね tpen ≧ Me₃tpzen ≧ tpzen ≧ tben の順であり、これはペンダントアームの疎水性の大小（tben > tpen > Me₃tpzen > tpzen）とは一致し

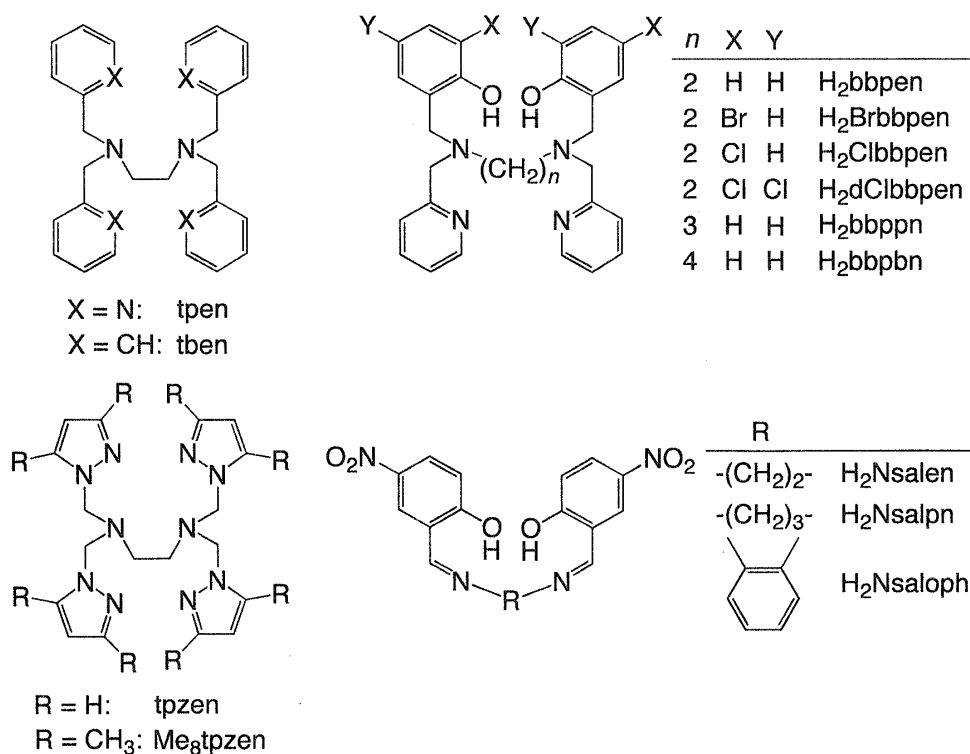
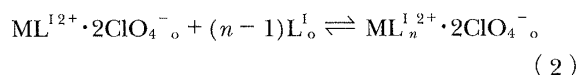


Fig. 1 Structure of the ligands used in Chapter 2

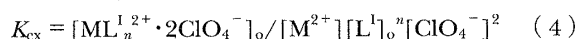
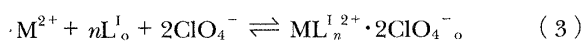
tpen: *N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine; tben: *N,N,N',N'*-tetrakis(phenylmethyl)-1,2-ethanediamine; tpzen: *N,N,N',N'*-tetrakis(1-pyrazolylmethyl)-1,2-ethanediamine; Me₈tpzen: *N,N,N',N'*-tetrakis(3,5-dimethylpyrazolylmethyl)-1,2-ethanediamine; H₂bbpen: *N,N'*-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine; H₂Brbbpen: *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine; H₂Clbbpen: *N,N'*-bis(5-chloro-2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine; H₂dClbbpen: *N,N'*-bis(3,5-dichloro-2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine; H₂bbppn: *N,N'*-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-propanediamine; H₂bbpbp: *N,N'*-bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,4-butanediamine; H₂Nsalen: *N,N'*-bis(5-nitrosalicylidene)-1,2-ethanediamine; H₂Nsalpn: *N,N'*-bis(5-nitrosalicylidene)-1,3-propanediamine; H₂Nsaloph: *N,N'*-bis(5-nitrosalicylidene)-*o*-phenylenediamine

ない。このことから、式(1)のように1:1錯体として抽出されたイオン対に更にL¹が



のように付加的に配位することによって有機相内での安定化が図られるという抽出プロセスが推定される。

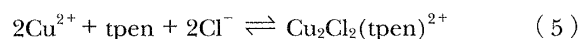
全体としての抽出反応



に関し、得られた抽出定数を Table 1 に示す。立体的により障害が大きいはずの Me₈tpzen が Cu²⁺ や Zn²⁺ を 1:3 錯体として抽出しているという結果は大変興味深く、今後さらなる検討が必要であろう。

2・1・2 水溶液中での銅(II)二核錯体の形成⁸⁾

2・1・1の研究の過程で、水溶液中でこれらの配位子が銅(II)イオンと1:1以外の錯体を形成しうることが示唆された。吸光光度測定による詳細な解析の結果、塩化物イオンの存在下で tpen は



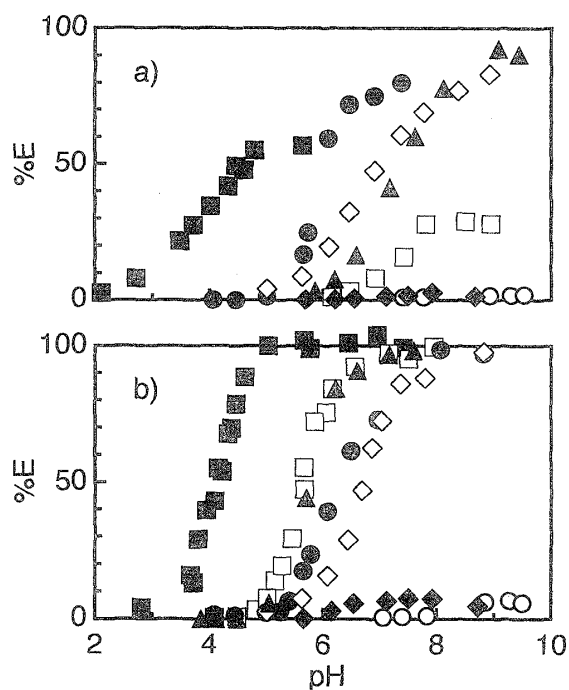


Fig. 2 Plots of the extraction ratios (%E) of some metal(II) ions into nitrobenzene as a function of the aqueous phase pH in tpzen-NaClO₄ (a) and Me₈tpzen-NaClO₄ (b) systems

Initial concentrations were 1×10^{-3} mol dm⁻³ for tpzen or Me₈tpzen in nitrobenzene and 0.1 mol dm⁻³ for NaClO₄ in the aqueous phase. Temperature was 25°C. ○: Mn²⁺; ◇: Co²⁺; ●: Ni²⁺; ■: Cu²⁺; □: Zn²⁺; ▲: Cd²⁺; ◆: Pb²⁺

$$\beta_{22} = \frac{[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{tpen})^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{tpen}][\text{Cl}^-]^2} = 10^{26.20} \quad (6)$$

の反応により比較的安定な Cl-架橋型二核錯体を形成することが分かった。又、tpzen についてもやや不安定ではあるが同様の二核錯体の形成が示唆されたのに対し、Me₈tpzen では立体障害のため二核錯体を形成しないことが確かめられた。芳香環ペンダントアーム型配位子による多核錯体の形成は良く知られているが、そのほとんどは非水溶媒中で合成されており、水溶液内での安定度定数まで求められた例は珍しい。芳香環ペンダントアーム型配位子を分析化学的に利用する場合には、このような多核錯体の形成を回避するような条件設定が重要な課題である。

2.2 フェノール性二価 6 座配位子 H₂bbpen 及びその誘導体

H₂bbpen は Neves らによって最初に合成された⁹⁾¹⁰⁾非

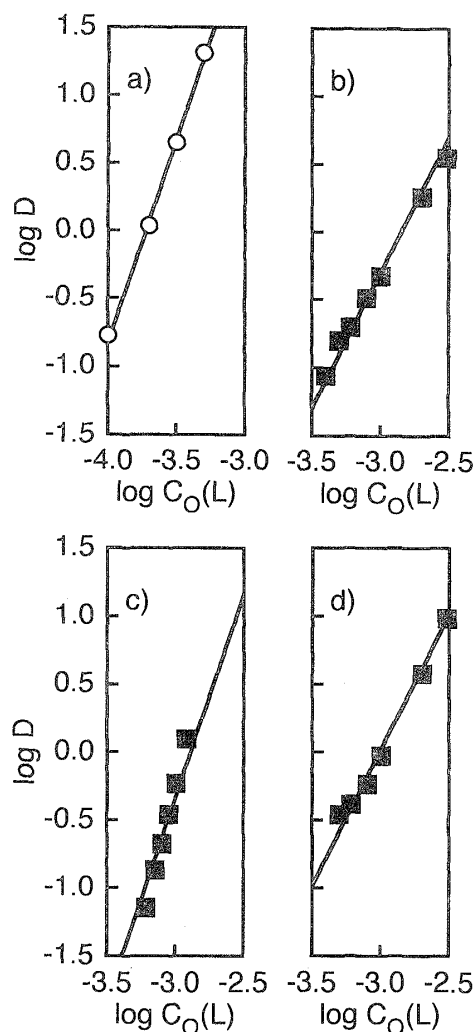


Fig. 3 Plots of logarithmic distribution ratio (log D) for Mn²⁺ (a) and Cu²⁺ (b~d) with tpzen-NaClO₄ (a), tpzen-NaClO₄ (b), Me₈tpzen-NaClO₄ (c) and tben-NaClO₄ (d) systems as a function of the logarithmic initial concentration of ligand [$\log C_0(L)$] in nitrobenzene phase

Initial concentration of NaClO₄ in aqueous phase was 0.1 mol dm⁻³. The aqueous phase pH was 3.4 (a), 6.6 (b), 4.1 (c) and 3.8 (d). Temperature was 25°C. The solid line, of which the slope is 3 (a, c) or 2 (b, d), was obtained by least squares fitting.

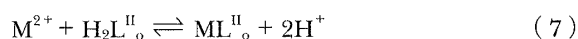
常に rigid な配位子である。この配位子はガリウム(III) (イオン半径 62 pm¹¹⁾) やインジウム(III) (80 pm¹¹⁾) と非常に安定な錯体を形成する¹²⁾ことが知られており、4本のペンダントアームによって作られる空孔は半径約 60~80 pm のイオンとサイズの適合すると推定されている。

Table 1 Determined compositions of extracted species and their extraction constants in L¹-NaClO₄-nitrobenzene system [25°C, I = 0.1 (NaClO₄)⁷]

Ligand(L ¹)	M ²⁺	Extracted species	log K _{ex}
tpzen	Co ²⁺	CoL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	15.06 ± 0.04
	Ni ²⁺	NiL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	20.59 ± 0.05
	Cu ²⁺	CuL ₂ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	18.45 ± 0.09
	Zn ²⁺	ZnL ₂ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	10.41 ± 0.07
	Cd ²⁺	CdL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	15.53 ± 0.04
Me ₈ tpzen	Co ²⁺	CoL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	16.79 ± 0.08
	Ni ²⁺	NiL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	17.29 ± 0.06
	Cu ²⁺	CuL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	33.83 ± 0.12
	Zn ²⁺	ZnL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	19.94 ± 0.06
	Cd ²⁺	CdL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	19.58 ± 0.08
tpen	Mn ²⁺	MnL ₃ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	27.47 ± 0.10
tben	Cu ²⁺	CuL ₂ ^{1,2+} ·2ClO ₄ ⁻	7.98 ± 0.08

2.2.1 二価遷移金属イオンの抽出挙動¹³⁾

H₂bbpen 及びその誘導体を H₂L^{II} とすると、H₂L^{II} による二価遷移金属イオン (M²⁺) の抽出平衡は



$$K_{ex, ML} = [ML^{II}]_o [H^+]^2 / [M^{2+}] [H_2L^{II}]_o \quad (8)$$

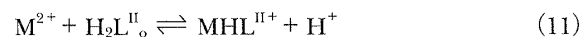
と予想される。そこで、H₂bbpen のサイズ認識能を評価するため、マンガン(II) (イオン半径 83 pm¹¹)、ニッケル(II) (69 pm¹¹)、銅(II) (73 pm¹¹)、亜鉛(II) (74 pm¹¹) のクロロホルムへの抽出挙動を検討した。

共存塩として硝酸ナトリウムあるいは過塩素酸ナトリウムを加えた際の、H₂bbpen による M²⁺ の抽出曲線の例を Fig. 4 に示す。両条件での抽出挙動には顕著な相違が見られ、しかも抽出曲線は単純なキレート抽出のものとは大きく異なっていた。詳細な解析の結果、一部の金属イオンについては、キレート抽出のほかに



$$K_{ex, MHLX} = [MHL^{II+} \cdot X^-]_o [H^+] / [M^{2+}] [H_2L^{II}]_o [X^-] \quad (10)$$

(X⁻ = NO₃⁻ 又は ClO₄⁻) で表されるような形のイオン対抽出が作用しており、更に条件によっては、水相中での荷電錯体の形成



$$\beta'_{MHL} = [MHL^{II+}] [H^+] / [M^{2+}] [H_2L^{II}]_o \quad (12)$$

も無視できないことが分かった。これは H₂L^{II} の疎水性

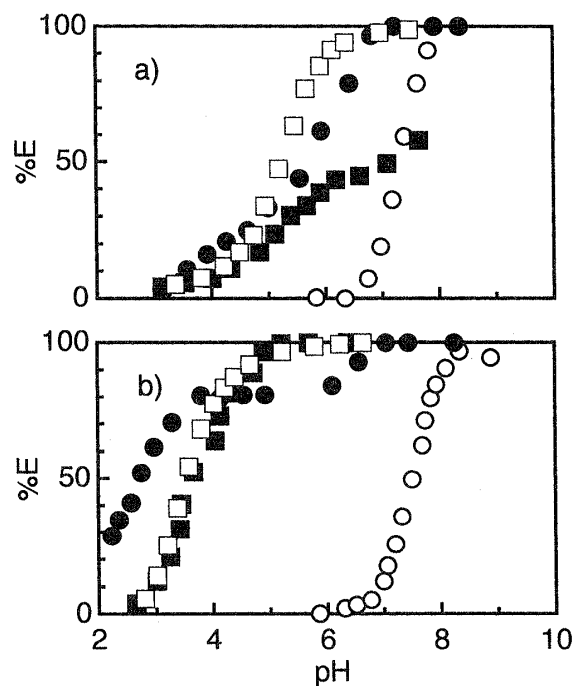


Fig. 4 Plots of %E of some divalent transition metal (II) ions into chloroform as a function of the aqueous phase pH in H₂bbpen-NaNO₃ (a) and H₂bbpen-NaClO₄ (b) system

Initial concentrations were 1×10^{-3} mol dm⁻³ for H₂bbpen in chloroform and 0.1 mol dm⁻³ for NaNO₃ or NaClO₄ in the aqueous phase. Temperature was 25°C. ○: Mn²⁺; ●: Ni²⁺; ■: Cu²⁺; □: Zn²⁺

がペンダントアームの存在のため非常に高くなっている (クロロホルム-水間の H₂bbpen 分配係数は 10^{5.12-14}) ことによって生じた現象であると推定される。

Table 2 Determined equilibrium constants in H_2L^{II} -NaX-chloroform extraction system [$25^\circ C$, $I = 0.1$ (NaX)]

M^{2+}	$\log K_{ex, ML}$	$\log K_{ex, MHLX}$		$\log \beta'_{MHL}$
		$X^- = NO_3^-$	$X^- = ClO_4^-$	
$H_2L^{II} = H_2bbpen^{13)}$				
Mn^{2+}	-11.77 ^a	N.D.	N.D.	N.D.
Ni^{2+}	-6.74 ^a	-0.42	1.42	-0.58 ^a
Cu^{2+}	-10.01 ^b	-1.34	0.22	-2.32 ^b
Zn^{2+}	-8.97 ^b	-1.17	0.33	N.D.
$H_2L^{II} = H_2Brbbpen^{13)}$				
Mn^{2+}	-11.41 ^a	N.D.	N.D.	N.D.
Ni^{2+}	-9.34 ^a	-0.50	1.32	0.73 ^a
Cu^{2+}	-8.37 ^a	-0.06	0.90	-0.96 ^a
Zn^{2+}	-7.51 ^a	-0.64	0.69	-1.53 ^a
$H_2L^{II} = H_2Clbbpen^{13)}$				
Mn^{2+}	-10.65 ^a	N.D.	N.D.	N.D.
Ni^{2+}	-4.07 ^a	1.32	2.34	0.76 ^a
Cu^{2+}	-6.55 ^b	0.26	1.63	-1.44 ^b
Zn^{2+}	-6.26 ^b	-0.51	0.42	N.D.
$H_2L^{II} = H_2dClbbpen^{13)}$				
Mn^{2+}	-10.91 ^a	N.D.	N.D.	N.D.
Ni^{2+}	-7.18 ^a	0.14	0.47	-0.28 ^a
Cu^{2+}	-10.75 ^a	-1.15	-0.64	-2.71 ^a
Zn^{2+}	-10.21 ^a	-0.97	-0.90	-1.78 ^a
$H_2L^{II} = H_2bbppn$				
Mn^{2+}	-11.79 ^b	N.D.	N.S.	N.D.
Ni^{2+}	-6.60 ^b	0.78	N.S.	-0.46 ^b
Cu^{2+}	-6.49 ^b	0.20	N.S.	-0.62 ^b
Zn^{2+}	-7.47 ^b	-1.15	N.S.	N.D.
$H_2L^{II} = H_2bbpbp$				
Mn^{2+}	N.D.	N.D.	N.S.	N.D.
Ni^{2+}	N.D.	-0.81	N.S.	-2.39 ^b
Cu^{2+}	N.D.	-1.06	N.S.	-1.73 ^b
Zn^{2+}	N.D.	-2.74	N.S.	-3.64 ^b

a. Mean value ($X^- = NO_3^-$ and ClO_4^-). b. $X^- = NO_3^-$. N.D.: not determined; N.S.: not studied.

H_2bbpen とその三つの誘導体、及び H_2bbppn , H_2bbpbp における各平衡定数の値を Table 2 に示す。 H_2bbpen 系での $K_{ex, ML}$ の値を比較すると $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ となっているが、これは Irving-Williams 則による安定度の序列 ($Mn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$) とは異なっており、むしろ、イオン半径の大小 ($Mn^{2+} > Ni^{2+} < Cu^{2+} \leq Zn^{2+}$) に対応している。又、置換基の導入により、サイズ選択性に多少の変化が見られた。このような結果は、抽出化学種 ML^{II} 中で L^{II-} が六座配位子として機能し、上記したような配位子の空孔サイズに基づくイオンサイズ認識がなされていると考えることで説明が可能となる。実際、 $K_{ex, ML}$ の値は水溶液中の共存陰イオンの種類にほとんど左右されず ($NaNO_3$ 系と $NaClO_4$ 系との $\log K_{ex, ML}$ 値の差は 0.2 未満である¹³⁾), 金属イオンは L^{II-} の 6 個のドナー原子で配位飽和にな

っていると考えられる。なお、 H_2bbppn では Irving-Williams 則に従った選択性が見られ、 H_2bbpbp ではキレート抽出自体が不可能であった。同様の条件で H_2bbpen による二価アルカリ土類金属イオンのクロロホルムへのキレート抽出挙動を調べたところ、マグネシウム(II) (イオン半径 72 pm¹¹⁾) は弱塩基性条件下で抽出された ($\log K_{ex} = -18.94 \pm 0.08$) が、カルシウム(II) (100 pm¹¹⁾, $\log K_{ex} = -20.3 \pm 0.2$) やストロンチウム(II) (118 pm¹¹⁾, $\log K_{ex} = -21.9 \pm 0.2$) の抽出率は低く、バリウム(II) (135 pm¹¹⁾) は全く抽出されなかった。この結果も、空孔モデルの妥当性を支持するものと言える。

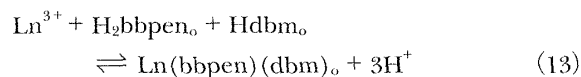
2・2・2 三価ランタノイドイオンの抽出挙動¹⁴⁾ 三価ランタノイドイオン (Ln^{3+}) の代表的配位数は、イオン半径の大きいランタンなどの軽希土では 9、小さなル

Table 3 Determined half-extraction pH ($\text{pH}_{1/2}$) and extraction constants for lanthanoids (III) in $\text{H}_2\text{bbpen-Hdbm-chloroform}$ system [25°C , $I = 0.1$ (KCl)]¹⁴⁾

Ln^{3+}	$\text{pH}_{1/2}$ ^{a)}	$\log K_{\text{ex}}$
La^{3+}	7.85	-19.88 ± 0.15
Nd^{3+}	7.20	-17.83 ± 0.23
Eu^{3+}	6.84	-16.93 ± 0.18
Ho^{3+}	6.64	-16.48 ± 0.13
Lu^{3+}	6.59	-16.36 ± 0.11

a) Initial concentrations were 2×10^{-2} mol dm⁻³ for H_2bbpen and Hdbm in chloroform.

テチウムなどの重希土では8である。そして一般には、電荷密度の大きい重希土ほど錯形成能や抽出性が高い。そこで、 H_2bbpen と一価二座配位子である1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン (ジベンゾイルメタン, Hdbm) との三元錯体の形でクロロホルムへの抽出を行うことにより、配位数8の重希土の選択性を更に高め、ランタノイド相互間の分離を向上させることを検討した。スローブ解析の結果、次式のような反応により1:1:1の三元錯体が抽出されていることが確かめられた。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Ln}(\text{bbpen})(\text{dbm})_o][\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_2\text{bbpen}]_o[\text{Hdbm}]_o} \quad (14)$$

求められた半抽出 pH ($\text{pH}_{1/2}$) と抽出定数を Table 3 に示す。一般によく用いられるテノイルトリフルオロアセトン (Htta) 系¹⁵⁾における値と比較すると、軽希土～中希土では $\text{H}_2\text{bbpen-Hdbm}$ 系のほうが高い選択性を示した。現在、配位子の誘導体化による抽出能及び選択性の変化について更に詳細に検討中である¹⁶⁾。

2.2.3 水溶液中での鉄(III)イオンとの錯形成反応¹⁷⁾

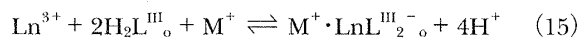
鉄(III)イオンとフェノール類とが錯形成して紫色に発色することは1世紀以上前から知られている。この系では一般的に発色の強度は弱い、発色反応自体の選択性は極めて高い。そこで、 Fe^{3+} の新規吸光光度定量法開発のための基礎検討として、水溶液中での Fe^{3+} と H_2bbpen との錯形成反応の研究を行った。 Fe^{3+} のイオン半径は $64.5 \text{ pm}^{11)}$ であり、 bbpen^{2-} の空孔サイズに適合することから、安定な錯体の形成が予想される。吸光光度測定による解析の結果、 $\text{pH} 2 \sim 3$ の範囲で両者は発色強度の比較的強い1:1の錯体、 Febbpen^+ を定量

的に形成した ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$, $\epsilon = 4.3 \times 10^3$, $\log \beta_1 = 32.6 \pm 0.1$)。錯体の高い安定度は、 $-\text{O}^-$ から Fe^{3+} への電荷移動がピリジン- N の配位によって促進されることに基因するものと推定される。実際、2-ピリジルメチル基を取り除いた N,N' -ビス(2-ヒドロキシフェニルメチル)エチレンジアミン (H_2bbben) を用いて同様の実験を行うと、発色の寿命は極めて短い。強い妨害の可能性を示すイオンは Cu^{2+} 及び Co^{2+} (厳密には酸化によって生じる Co^{3+}) のみであり、置換基の導入等の手法により発色強度を増大させることで Fe^{3+} の選択的高感度定量への展開が期待できる。

2.3 シッフ塩基型二価四座配位子 H_2Nsalen 及びその構造類縁体

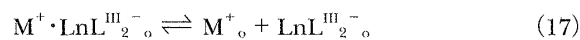
N,N' -ビス(サリチリデン)エチレンジアミン (H_2salen) は、サリチルアルデヒドとエチレンジアミンとの反応によって得られるシッフ塩基型二価四座配位子である。このタイプの配位子は4個のドナー原子がほぼ平面に配置されているため、銅(II)¹⁸⁾やニッケル(II)¹⁹⁾などに対して優れた抽出剤として機能するが、配位子の酸性度が低いため、適用可能な金属イオンの範囲は著しく制限されている。

2.3.1 三価ランタノイドイオンのイオン対抽出挙動²⁰⁾ 著者らは、これらの配位子の持つ構造的な ligidity をイオン分離に積極的に利用するため、ニトロ基を導入して酸性度を高めた H_2Nsalen , H_2Nsalpn , $\text{H}_2\text{Nsaloph}$ を合成し、ニトロベンゼンへの抽出による三価ランタノイドイオン (Ln^{3+}) の相互分離への適用を試みた。配位子を $\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}$ とすると、 Ln^{3+} の配位数と電荷から、適当な対イオン M^+ の存在下での抽出平衡式は



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M}^+ \cdot \text{LnL}^{\text{III}}_2^-_o][\text{H}^+]^4}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}]_o^2[\text{M}^+]_o} \quad (16)$$

と予想される。抽出挙動のスローブ解析の結果、抽出反応は式(15)のように進行し、抽出されたイオン対は更に



$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{M}^+]_o[\text{LnL}^{\text{III}}_2^-_o]}{[\text{M}^+ \cdot \text{LnL}^{\text{III}}_2^-_o]} \quad (18)$$

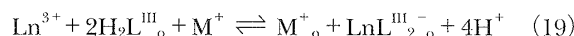
の反応によって完全に解離しているということが確かめられた。すなわち、全体として次式に示すような抽出平

Table 4 Determined $\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$ values for lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) in $\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}\text{-MCl}$ -nitrobenzene system [25°C , $I = 0.1$ (MCl)]²⁰⁾

M^+	$\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$		
	La^{3+}	Eu^{3+}	Lu^{3+}
$\text{H}_2\text{L}^{\text{III}} = \text{H}_2\text{Nsalen}$			
Li^+	N.D.	-19.53 ± 0.19	-16.02 ± 0.19
Na^+	N.D.	-18.79 ± 0.30	-15.57 ± 0.18
NH_4^+	N.D.	-17.63 ± 0.18	-14.16 ± 0.22
K^+	N.D.	-16.49 ± 0.20	-13.58 ± 0.12
Rb^+	N.D.	-16.18 ± 0.30	-14.45 ± 0.23
Cs^+	N.D.	-14.89 ± 0.19	-13.21 ± 0.12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	N.D.	-13.35 ± 0.05	-12.90 ± 0.17
$\text{H}_2\text{L}^{\text{III}} = \text{H}_2\text{Nsaloph}$			
Li^+	N.D.	-16.58 ± 0.19	-13.52 ± 0.27
Na^+	N.D.	-15.57 ± 0.11	-12.67 ± 0.09
NH_4^+	N.D.	-15.71 ± 0.16	-12.95 ± 0.12
K^+	N.D.	-15.01 ± 0.12	-12.63 ± 0.14
Rb^+	N.D.	-14.49 ± 0.27	-12.54 ± 0.26
Cs^+	-17.78 ± 0.34	-13.19 ± 0.36	-11.36 ± 0.23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	-15.76 ± 0.40	-10.69 ± 0.19	-10.04 ± 0.34
$\text{H}_2\text{L}^{\text{III}} = \text{H}_2\text{Nsalpn}$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	N.D.	-15.86 ± 0.18	-15.27 ± 0.29

N.D.: not determined because of low extractability.

衡が存在することになる。



$$K_{\text{ex}}K_{\text{dis}} = \frac{[\text{M}^+]_0[\text{LnL}^{\text{III}}_2]_0[\text{H}^+]^4}{[\text{Ln}^{3+}][\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}]_0^2[\text{M}^+]} \quad (20)$$

様々な組み合わせの $\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}\text{-M}^+$ 系におけるランタン(III), ユロピウム(III), ルテチウム(III) の $\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$ の値を Table 4 に示す. 全体として, M^+ のイオンサイズが大きくなるほど抽出能は増大するが, 選択性は低下するという傾向が見られた. 又, $\text{H}_2\text{L}^{\text{III}}$ に関しては, 抽出能では $\text{H}_2\text{Nsaloph} > \text{H}_2\text{Nsalen} \gg \text{H}_2\text{Nsalpn}$, 選択性では $\text{H}_2\text{Nsalen} > \text{H}_2\text{Nsaloph}$ であった.

抽出能, 選択性の両条件を満足する $\text{H}_2\text{Nsalen}\text{-K}^+$ 系を選択し, 各種 Ln^{3+} の相互分離の可能性について検討した. 得られた半抽出 pH と $\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$ の値を Table 5 に示す. 又, これまでに報告されている様々な抽出分離系^{14)15)21)~25)}との選択性の比較を, Eu^{3+} を基準とした相対値の形で Fig. 5 に示すが, 今回検討した系は, Ln^{3+} の抽出分離に関してこれまでで最高レベルの性能を有している. 本研究における抽出化学種の立体構造を議論するのは難しいが, rigid な配位平面によるサイズ認識により, 高い選択性を実現していると考えるのが最も妥当

Table 5 Determined $\text{pH}_{1/2}$ and $\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$ values for several lanthanoids(III) in $\text{H}_2\text{Nsalen}\text{-KCl}$ -nitrobenzene system [25°C , $I = 0.1$ (KCl)]²⁰⁾

Ln^{3+}	$\text{pH}_{1/2}$ ^{a)}	$\log K_{\text{ex}}K_{\text{dis}}$
La^{3+}	N.E.	N.D.
Nd^{3+}	7.48	-19.01 ± 0.30
Eu^{3+}	6.86	-16.49 ± 0.20
Gd^{3+}	6.72	-16.00 ± 0.15
Dy^{3+}	6.40	-14.81 ± 0.28
Er^{3+}	6.18	-14.02 ± 0.19
Yb^{3+}	6.07	-13.56 ± 0.06
Lu^{3+}	6.09	-13.58 ± 0.12

a) Initial concentrations were 1×10^{-4} mol dm^{-3} H_2Nsalen in nitrobenzene and 1×10^{-1} mol dm^{-3} KCl in aqueous phase. N.E.: not extracted; N.D.: not determined.

であろう. 但し, Ln^{3+} は 2 分子の配位平面の中間に位置することは明らかであるから, 単純にイオン半径を用いて数値的な評価を行うことは適当ではない.

最近, H_2salen と同様のサリチリデンイミノ基を有する二価六座配位子 N,N' -ビス(サリチリデンイミノプロピル)ピペラジン ($\text{H}_2\text{salprpi}$) と Hdbm を併用したクロ

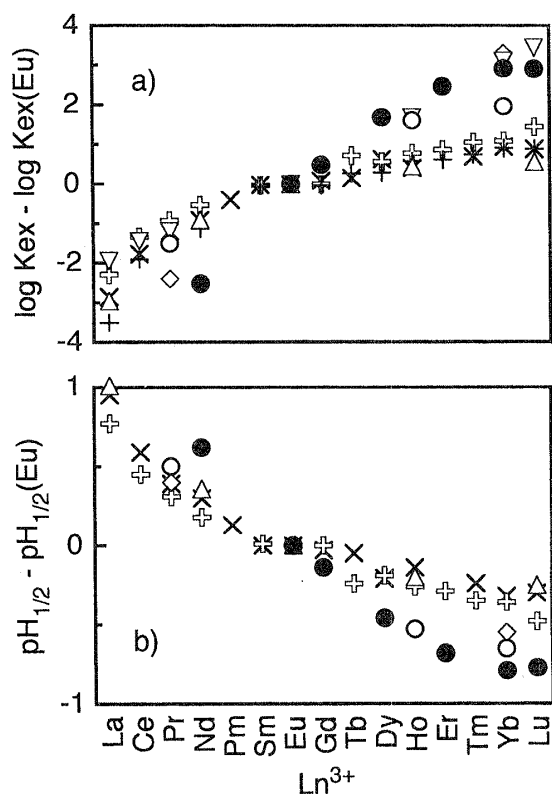


Fig. 5 Comparison of mutual selectivity of trivalent lanthanoids between several extraction systems

a) $[\log K_{ex} - \log K_{ex}(\text{Eu})]$ values; b) $[\text{pH}_{1/2} - \text{pH}_{1/2}(\text{Eu})]$ values. \times : Thenoyltrifluoroacetone (Htta)-benzene system¹⁵⁾; \ddagger : Monothiothenoyltrifluoroacetone (Hstta)-benzene²¹⁾; $+$: potassium tetrakis (1-pyrazolyl)borate-Hdbm-benzene system²²⁾; \triangle : H_2bbpen -Hdbm-chloroform system¹⁴⁾; \diamond : 2,3-naphthalenediol-benzyltrimethyltetradecylammonium chloride-NaCl-chloroform system²³⁾; ∇ : di (2-ethylhexyl)phosphoric acid-chloroform system²⁴⁾; \circ : 8-quinolinol-chloroform system²⁵⁾; \bullet : H_2Nsalen -KCl-nitrobenzene system (a: $[\log K_{ex}K_{dis} - \log K_{ex}(\text{Eu})K_{dis}(\text{Eu})]$)²⁰⁾

ロホルムへの三元キレート抽出系においても本法と同程度の選択性が実現された²⁶⁾。このことから、サリチリデンイミノ基自体の立体構造もランタノイド相互間の選択的認識に有効に機能していると示唆される。

3 芳香環ペンダントアーム型配位子の間接的利用による陰イオンの分離

金属イオンに代表される陽イオンの分離に比べ、陰イオンの分離分析は容易ではない。単原子イオンが多い無機陽イオンとは異なり、陰イオンの多くは酸素原子と結合した酸素酸イオンであるため、化学種間の物性差があ

まり大きくない。

陰イオンの分離分析に最も有効とされているのが、イオン交換反応に立脚したイオンクロマトグラフィーである。しかし、イオン交換反応における選択性は基本的に化学種の疎水性に立脚しており、試料イオンはいわゆる“Hofmeister 序列”に従って溶出される。この特性はイオン交換反応の本質であるから、固定相基材やイオン交換基の構造を変化させても、溶出順序は本質的に変化しない。すなわち、従来の分離特性を大きく変化させるには、イオン交換以外の二次的な相互作用の導入・併用が必須である。

3.1 配位不飽和荷電金属錯体を交換基とする陰イオンのクロマトグラフ分離²⁷⁾

クロマトグラフ固定相上に固定化されたペンダントアーム型配位子と金属イオンとを反応させると、固定相上に金属錯体が形成される。錯体がいわゆる配位不飽和状態（中心金属が配位子のみではなく溶離液溶媒分子による配位をも受けている状態）で、かつ正電荷を有していれば、この錯体は Lewis 酸としての機能（配位溶媒分子との配位子交換能）を合わせ持つ陰イオン交換基として利用できると予想される。そこで、ペンダントアーム型無電荷 3 座配位子として機能するビス (2-ピリジルメチル) アミノ基 (bpa-基) を液体クロマトグラフィー用固定相に導入することを検討した。

アミノ基を有する TSKgel AF-アミノトヨパール 650M に 2-(クロロメチル)ピリジンを反応させて bpa-基を導入した固定相をカラムに充填し、様々な金属イオン (M^{n+}) とのオンカラム錯形成によって新規交換基 $[\text{M}(\text{bpa-P})^{n+}]$ を形成させた。この交換基の陰イオン交換特性を評価するため、単純な各種無機陰イオンの容量比 (k' , 試料保持時間と空保持時間との比) を硝酸イオンを基準とした相対値で比較した。結果を Fig. 6 に示す。金属イオンと錯形成していない交換基 $[\text{H}(\text{bpa-P})^+]$ と比較すると、 $\text{Cu}(\text{bpa-P})^{2+}$ や $\text{Cd}(\text{bpa-P})^{2+}$ などの交換基で、高い錯形成能を有する陰イオンの保持が非常に強くなるという特異的な陰イオン交換特性が見られた。この効果は、配位子交換反応の寄与によるものであり、中心金属イオンの種類に大きく依存する。

アルキル鎖の末端に bpa-基を導入した N,N -ビス (2-ピリジルメチル)-1-アミノオクタデカン (bpC18N) をポリマー型逆相クロマトグラフィー用固定相 (Asahipak ODP-50) に担持させた後オンカラム錯形成させた場合にも、同様の効果が得られた²⁸⁾。Fig. 7 に得られたクロマトグラムの一例を示す。

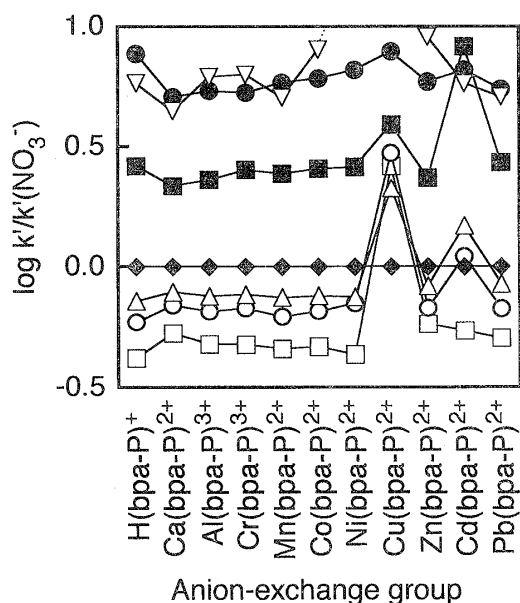


Fig. 6 Comparison of the values of $\log k'/k'(\text{NO}_3^-)$ for several inorganic sample anions on using several immobilized complexes as anion-exchange group

Eluent: 10 mmol dm^{-3} benzenesulfonic acid-sodium hydroxide (pH 5.0); column: stainless steel column ($50 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$) packed with functionalized TSKgel AF-Amino-Toyopearl; temperature: 40°C ; flow rate: $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. \square : Cl^- ; \circ : NO_2^- ; \triangle : Br^- ; \blacklozenge : NO_3^- ; \blacksquare : I^- ; \bullet : ClO_4^- ; ∇ : SCN^-

このような配位子交換能の付与により、溶出順序反転など従来とは全く異なる陰イオンのクロマトグラフ分離機能の創出が可能であることが確かめられた。中心金属イオンを変えることで分離機能を制御できることから、この分離モードは、縮合酸素酸イオンや各種有機酸イオンなど、配位能を有する比較的高いイオン種の相互分離等への適用が期待できる。

4 結 語

以上、芳香環ペンダントアーム型多座配位子を利用したイオン分離に関する様々な試みについて述べてきたが、抽出速度など未解決の問題も多く、いずれの研究も基礎検討の段階を突破しているとは言いがたい。しかし、これまでに得られた成果から、少なくとも期待に見合うだけの化学的特性がペンダントアーム型配位子に備わっていることは明確になりつつある。今後、このタイプの配位子の分析化学的利用に関する研究が更に発展していくことを期待する。

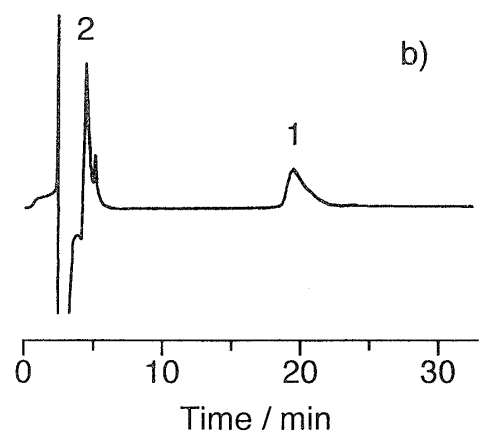
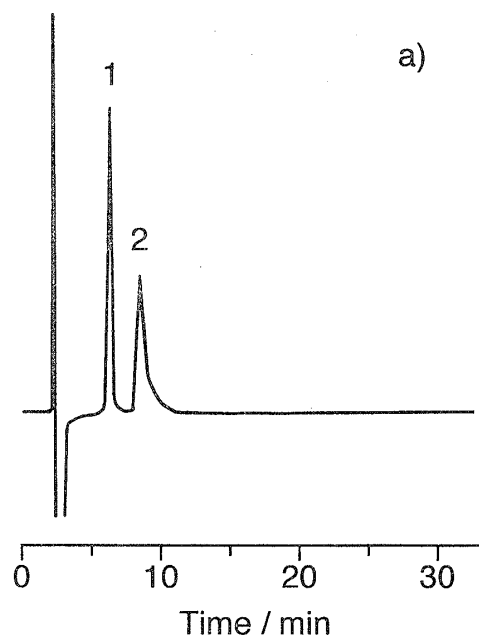


Fig. 7 Typical chromatograms of inorganic anions on using precoated complexes as anion-exchange group

Eluent: 2 mmol dm^{-3} (a) or 25 mmol dm^{-3} benzenesulfonic acid-sodium hydroxide (pH 5.0); column: Asahipak ODP-50 4E ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm i.d.}$) precoated by $\text{H}(\text{bpC18N})^+$ (a) or $\text{Cu}(\text{bpC18N})^{2+}$ (b); temperature: 40°C ; flow rate: $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. 1: Cl^- ; 2: NO_3^-

本稿の執筆に当たり、共同研究者である東京学芸大学國仙久雄助教授、大阪教育大学久保瑩公二助手及び、各研究の遂行に大いに貢献してくれた金沢大学、東京学芸大学の多くの大学院生、卒研究生諸氏に心より感謝する。又、自由な研究環境を提供して下さいました金沢大学本浄高治教授、松本 健助教授及び、共同研究に理解を示して下さいました大阪教育大学横井邦彦教授に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) 松井正和：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 209 (1996).
- 2) 本浄高治：ぶんせき (*Bunseki*), **1997**, 127.
- 3) A. Ikeda, S. Shinkai: *Chem. Rev.*, **97**, 1713 (1997).
- 4) G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk: *Helv. Chim. Acta*, **60**, 123 (1977).
- 5) P. Arslan, F. Virgilio, M. Beltrame, R. Y. Tsien: *J. Biol. Chem.*, **260**, 2719 (1985).
- 6) W. L. Driessen: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **101**, 441 (1982).
- 7) N. Hirayama, S. Iimuro, K. Kubono, H. Kokusen, T. Honjo: *Anal. Chim. Acta*, **339**, 115 (1997).
- 8) N. Hirayama, S. Iimuro, K. Kubono, H. Kokusen, T. Honjo: *Talanta*, **43**, 621 (1996).
- 9) A. Neves, A. S. Ceccato, S. M. D. Erthal, I. Vencato: *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 119 (1991).
- 10) A. Neves, S. M. D. Erthal, I. Vencato, A. S. Ceccato, Y. P. Mascarenhas, O. R. Nascimento, M. Hörner, A. A. Batista: *Inorg. Chem.*, **31**, 4749 (1992).
- 11) R. D. Shannon: *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- 12) E. Wong, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orvig: *Inorg. Chem.*, **34**, 3057 (1995).
- 13) N. Hirayama, N. Ichitani, K. Kubono, Y. Matsuoka, H. Kokusen, T. Honjo: *Talanta*, **44**, 2019 (1997).
- 14) K. Kubono, N. Hirayama, Y. Matsuoka, H. Kokusen: *Anal. Sci.*, **12**, 133 (1996).
- 15) A. M. Paskanzer, B. M. Foreman Jr.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 309 (1976).
- 16) 松岡由香, 久保埜公二, 平山直紀, 國仙久雄: 日本分析化学会第45年会講演要旨集, p. 282 (1996).
- 17) N. Hirayama, N. Ichitani, N. Kuzuya, K. Kubono, H. Kokusen, T. Honjo: *Analisis*, in press.
- 18) J. Aggett, R. A. Richardson: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 269 (1970).
- 19) J. Aggett, R. A. Richardson: *Analyst* (London), **105**, 1118 (1980).
- 20) N. Hirayama, I. Takeuchi, T. Honjo, K. Kubono, H. Kokusen: *Anal. Chem.*, **69**, 4814 (1997).
- 21) N. Hirayama, N. Yamamoto, T. Honjo: *Analisis*, **25**, 159 (1997).
- 22) H. Kokusen, Y. Sohrin, H. Hasegawa, S. Kihara, M. Matsui: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 172 (1995).
- 23) T. Takayanagi, T. Yotsuyanagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1835 (1994).
- 24) S. Motomizu, H. Freiser: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **3**, 637 (1985).
- 25) T. Hori, M. Kawashima, H. Freiser: *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 861 (1980).
- 26) 久保埜公二, 横井邦彦, 平山直紀, 國仙久雄: 第59回分析化学討論会講演要旨集, p. 175 (1998).
- 27) N. Hirayama, W. Umehara: *Anal. Chim. Acta*, **334**, 1 (1996).
- 28) 平山直紀, 梅原 渉, 松本 健, 本浄高治: 日本分析化学会第47年会講演要旨集, p. 154 (1998).

要 旨

2-ピリジルメチル基や1-ピラゾリルメチル基, 2-ヒドロキシフェニルメチル基などの“芳香環ペンダントアーム (pendant arm)”を複数有する多座配位子の, 陽イオン分離や陰イオン分離への分析化学的利用可能性について, 各種の基礎的な検討を行った。これらの配位子は疎水性や電子的効果, 構造的剛直性, 立体的選択性などに関し, 芳香環ペンダントアームに基因する特異性を有するため, 各種金属イオンの抽出分離において, 従来の抽出試薬とは異なる選択性を示した。例えば, *N,N'*-ビス(2-ヒドロキシフェニルメチル)-*N,N'*-ビス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン (H_2bbpen) による二価遷移金属イオンのキレート抽出選択性は Irving-Williams 則に従わず, 配位子の空孔サイズに基づくイオンサイズ認識が行われていることが示唆された。又, *N,N'*-ビス(5-ニトロサリチリデン)エチレンジアミン ($H_2Nsalen$) による三価ランタノイドイオンの抽出では, 配位子の構造的剛直性に基づく高い相互分離能が実現された。更に, 各種金属イオンと強く錯形成したビス(2-ピリジルメチル)アミノ基 (bpa-基) をイオンクロマトグラフィーの固定相陰イオン交換基として用いると, イオン交換と配位子交換の2種類の相互作用の併存により, 陰イオンのクロマトグラフ分離において, 溶出順序の反転など従来とは異なる分離機能が実現された。