報 文

ヒドロキサム酸基を有する熱応答性高分子の合成と金属イオン捕集特性

田鎖 和代*, 上原 伸夫^{®*}, 清水 得夫*

Synthesis of a thermo-sensitive copolymer with hydroxamic acid group and its characteristics of metal-ion collection

Kazuho TAGUSARI, Nobuo UEHARA and Tokuo SHIMIZU*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585

(Received 4 December 2000, Accepted 9 February 2001)

Thermo-sensitive copolymers, poly(*N*-isopropylacryl- amide-co-methacrylhydroxamic acid), were synthesized and studied concerning their characteristic phase transition and collection of metal ions. As the molar feed ratio of hydroxamic acid group in the copolymer increased, the phase-transition temperature (lower critical solution temperature) of the copolymer increased and the phase transition became difficult. The reason was that the introduction of hydroxamic acid group into the copolymer made the copolymer hydrophilic. The copolymers were dissolved in water homogeneously and were able to react with metal ions. It was found that the metal ions could be collected by the copolymer without hydrolysis of the metal ion. Especially, Fe(III) ion was collected entirely in the 5.0~10.0 pH range. It was suggested that hydroxamic acid group in the copolymer did not form higher-order chelates.

Keywords : thermo-sensitive polymer; metal chelate; hydroxamic acid group; polymer-mediated extraction.

1 緒 言

均一水溶液からの相分離を利用する分離濃縮法は、極めて簡単な操作で目的成分を析出相に分離濃縮することができる。このため、この方法は水試料分析のための新しい前処理方法として注目されている¹⁾。この方法は相分離後の析出相の形態により、均一液液抽出法²⁾、均一固相抽出法³⁾、及び水性二相分離法⁴⁾に分類される。これらの中でも凝集相が一つの固まりとなる均一固相抽出法は、高い濃縮倍率を達成することができ、また相分離後の凝集相の取り扱いが容易であるといった利点を持つ。

均一固相抽出法のための捕集媒体として、これまで熱応答性高分子^{5)~15)}が主に用いられてきた。熱応答性高分子を含む溶液をある温度(下限臨界溶液温度, LCST)以上

に加熱すると、熱応答性高分子が相分離を起こし、溶液から高分子の凝集相が析出する。この凝集相は疎水性化合物を効率良く取り込むことができる。これまで熱応答性高分子として、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)^{5)~11)}(PNIPAAm)やポリ(ビニルメチルエーテル)^{12)~15)}(PVME)が用いられており、中性金属キレート⁸⁾¹²⁾、荷電金属キレート^{6)9)~11)}、疎水性有機化合物⁷⁾¹⁴⁾及び生体関連物質⁵⁾¹³⁾の分離濃縮が報告されている。

均一固相抽出法において、析出した凝集相は単に目的成分に対する分配の場を提供しているだけであり、キレート樹脂のように金属イオンを捕そくするような機能は持っていない。したがって、金属イオンなど親水性の高い無機イオンを分離濃縮するためには、金属キレートなどの疎水性の高い化合物へ誘導体化する必要がある。しかし、一般的に誘導体化のプロセスは、分析操作の複雑化や汚染の混入を招く恐れがある。

* 宇都宮大学工学部応用化学科: 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2

捕集媒体である熱応答性高分子に金属イオンを捕そくする機能を導入できれば、金属キレートへの変換なしに直接金属イオンを捕集することができる。既にキレート官能基を有する PNIPAAm の共重合体については、タンパク質の精製を目的として合成されたもの¹⁶⁾や、橋かけ共重合体^{17)~19)}が報告されている。しかし、金属イオンの均一固相抽出法の構築を目的とした直鎖状共重合体に関する報告は見当たらない。そこで、著者らは熱応答性と金属イオン捕そく機能とを合わせ持つ機能性高分子として、キレート官能基を導入した PNIPAAm 共重合体を試作した。ここでは共重合体に導入する官能基として、ビニル誘導体を得やすく、かつ金属イオンの反応特性がよく知られているヒドロキسام酸²⁰⁾を用いた。そして、この共重合体の熱応答性と重金属イオンの捕集特性について検討した。

2 実験

2.1 装置

透過率測定には、日立製 U-2000A 型ダブルビーム分光光度計を使用した。

pH 測定には、堀場製 F-13 型 pH メーターを使用した。

共重合体の分子量測定システムは、日立製 655 型高速液体クロマトグラフ、Rheodyne 製 7125 型サンプルインジェクター、日立製 638-41 型波長可変 UV モニター、島津製 C-R3A 記録計を組み合わせ構成した。カラムは Waters 製 Styragel ガードカラムを取り付けた Waters 製 Styragel HR4 (300 × 7.8 mm i.d.) を使用した。検出波長は 220 nm、注入量は 20 mm³、移動相はテトラヒドロフランとして流量 1.0 cm³ min⁻¹ で送液した。

金属イオン濃度の測定には、日立製 Z-6100 型偏光ゼーマン原子吸光光度計を使用した。

2.2 試薬

塩化ヒドロキシルアンモニウム及び水酸化カリウムは、関東化学製特級を使用した。メタクリル酸メチルは、関東化学製を使用した。N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) は、和光純薬製特級をヘキサンで再結晶した後に使用した。

ペルオキシ二硫酸カリウムは、関東化学製有害金属測定用を使用した。N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) は、和光純薬製特級を使用した。

メタノールは、関東化学製特級を蒸留して使用した。アセトニトリルは、日東化学工業製を蒸留して使用した。テトラヒドロフランは、関東化学製高速液体クロマトグラフィー用を使用した。

金属標準溶液 (1.0 × 10⁻² mol dm⁻³) は、適量の硝酸塩を水に溶解し、0.1 mol dm⁻³ 硝酸酸性となるように調製した。それぞれの溶液は EDTA を用いるキレート滴定に

Fig. 1 Structure of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-methacrylhydroxamic acid)

よって標定を行った。

塩酸、硝酸は関東化学製原子吸光分析用を、その他の試薬はすべて特級あるいは分析試薬級を使用した。水は蒸留、イオン交換した後、Millipore 製 Mill-Q 超純水製造システムで精製したものを使用した。

pH 試験紙は、Advantec 製ユニバーサル試験紙を使用した。

2.3 モノマー及び共重合体の合成

メタクリルヒドロキسام酸カリウム (MHA-K) は、Blatt²¹⁾ の方法により以下の手順で合成した。塩化ヒドロキシルアンモニウム 9.03 g (0.13 mol) を溶解したメタノール溶液 50 cm³ に、水酸化カリウム 11.2 g (0.20 mol) を溶解したメタノール溶液 30 cm³ を氷浴中でゆっくり加えてかくはんした後、約 5 分間冷却する。析出した塩化カリウムを汙別し、汙液にメタクリル酸メチル 6.6 g (0.066 mol) を加えてかくはんした後、冷暗所にて約 10 日間放置する。析出した生成物を冷メタノールで洗浄し、乾燥後粗結晶のまま重合反応に用いた。

共重合体は Cole ら¹⁶⁾の方法に準じて、以下の手順で合成した。500 cm³ 三つ口フラスコに、NIPAAm と MHA-K を物質量の和を 0.265 mol 一定とし、このときのモノマーの供給比 (NIPAAm の物質量/MHA-K の物質量) を 100/0 から 50/50 まで変化させて入れる。水 300 cm³ を加えてモノマーを溶解し、塩酸を用いて pH 試験紙で pH を 4~5 に調整する。フラスコを氷冷しながら、ペルオキシ二硫酸カリウム 1.0 g、TEMED 1.5 cm³ を加えて窒素雰囲気下で 4 時間ラジカル共重合を行う。重合終了後、アセトニトリルを用いる沈殿法により共重合体の精製を 2 回行う。その後、共重合体を水に溶解し、凍結乾燥する。合成したモノマー及び共重合体の同定は、元素分析及び赤外 (IR) スペクトルにより行った。Fig. 1 に共重合体の構造を示す。

2・4 操 作

共重合体水溶液の LCST は, 水溶液の温度を変化させ, 溶液温度と波長 750 nm における透過率とをプロットし, 溶液の透過率が 50% を示す温度とした。

共重合体による金属イオンの捕集率は, 以下の手順で測定した。40 cm³ の遠心沈殿管に, 5.0×10^{-7} mol の金属イオン溶液と 5.0×10^{-6} mol のヒドロキサム酸基を持ち込むように算出した量の共重合体を含む溶液 10 cm³ を採り, 所定の pH に調整した後 30 分間静置する。その後約 60℃ の水浴に 10 分間浸漬した後, 遠心沈殿管を約 10 秒間激しく振り混ぜ入れ, 60℃ の 1 分間水浴中で静置する。この上澄み液中に含まれる金属イオンの濃度をフレイム原子吸光法により測定し, 金属イオンの捕集率を算出した。

3 結果と考察

3・1 共重合体の合成及び同定

Table 1 に元素分析の結果を示す。元素分析の結果, 理

Table 1 Results of elemental analysis and mean molecular weight

Sample*	Elemental analysis, %				N/C ratio	$\bar{M}_w$
		C	H	N		
95/5	Calcd	62.9	9.7	12.5	0.199	3.0×10^4
	Found	60.1	10.3	11.6	0.193	
90/10	Calcd	62.1	9.5	12.5	0.201	2.0×10^4
	Found	59.8	9.3	11.2	0.187	
85/15	Calcd	61.3	9.4	12.6	0.206	2.5×10^4
	Found	59.5	10.2	11.4	0.192	
80/20	Calcd	60.5	9.2	12.7	0.210	4.0×10^4
	Found	59.2	9.9	11.2	0.189	

* Molar feed ratio of copolymer (NIPAAm/MHA)

論値と実測値との間にわずかに差が生じた。この差は主に共重合体に取り込まれている水分に起因するものと考えられる。そこで水分による影響を差し引くために, 炭素含有量と窒素含有量の比を算出し, 理論値と実測値とを比較した。合成したすべての共重合体において, 炭素含有量と窒素含有量の比の理論値と実測値とはほぼ一致した。このことから, モノマーの供給比に準じた共重合が行われていることが推測される。そこで, 以後はモノマーの供給比 (NIPAAm/MHA) を用いて共重合体を分類することにした。

Fig. 2 に一例としてモノマーの供給比 95/5 (mol%) の共重合体における IR スペクトルを示す。IR スペクトルは, 1212 cm⁻¹ に C-N, 1512 cm⁻¹ に N-O, 1666 cm⁻¹ に C=O, 3019 cm⁻¹ に N-H に帰属される吸収バンドが確認された。同様の吸収バンドが, モノマーの供給比の異なるすべての共重合体においても観察された。このうち N-O の特性吸収は, ヒドロキサム酸基によるものである。これより, 共重合体にヒドロキサム酸基が導入されていることが確認できた。

合成した共重合体の分子量を測定したところ, おおよそ 2 万から 4 万程度の分子量を有することが確認された。PNIPAAm では, 分子量と相転移との関係として, 分子量の大きいほど狭い温度幅で明りょうな相転移を示すことが報告されている⁷⁾。2 万から 4 万程度の分子量を有しているこの共重合体は, 明りょうな相転移を示すことが期待される。

3・2 共重合体の凝集特性

熱応答性高分子を用いる均一固相抽出法では, 熱応答性高分子を含む溶液を加熱すると相転移を起こし, 溶液が

Fig. 2 IR spectrum of poly(NIPAAm-co-MHA) whose molar feed ratio is 95/5 (mol%)

1: 1212 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C-N}}$); 2: 1512 cm⁻¹ ($\nu_{\text{N-O}}$); 3: 1666 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$); 4: 3019 cm⁻¹ ($\nu_{\text{N-H}}$)

Fig. 3 Plots of transmittance of polyNIPAAm and poly(NIPAAm-co-MHA) solution vs. the solution temperature

Measurement wavelength: 750 nm

○: 100/0; ●: 90/10; □: 80/20; ■: 70/30; ◇: 60/40; ◆: 50/50 {molar feed ratio(NIPAAm/MHA) (mol%)}

ったん白濁した後、凝集相が析出してくる。相転移を起こす温度はLCSTと呼ばれる。モノマーの供給比が異なる共重合体の凝集特性を検討するために、溶液温度と透過率の関係を検討した。結果をFig. 3に示す。影響を検討したすべての共重合体において、溶液温度がLCSTに達すると相転移を起こして溶液全体が白濁し、透過率は0%付近まで低下した。更に溶液の温度を上げると透過率は上昇した。この透過率の上昇は溶液温度による影響ではなく、相転移し白濁した共重合体が凝集相を形成し始めたために、白濁している共重合体が減少したことによる。

モノマーの供給比が60/40, 50/50 (mol%) の共重合体においては、相転移を起こし溶液は白濁するものの、凝集相は生じなかった。これはヒドロキسام酸基の比率が増したために、共重合体全体の親水性が増加したことによる。すなわち、ヒドロキسام酸基の導入比率の高い共重合体は、白濁した溶液から凝集相を形成できるほどの凝集性を持たないためであると推測した。共重合体全体の親水性の増加は、Fig. 4に示すようにMHAの供給比が上がるにつれて共重合体のLCSTが上昇したことからも示唆される。

NIPAAmとビニルカルボン酸との共重合体の場合、酸解離によりカルボキシル基が荷電すると共重合体の水溶性が増加し、LCSTは上昇することが知られている^{22)~24)}。しかし、モノマーの供給比95/5 (mol%) の共重合体を用いて、共重合体溶液のLCSTに及ぼすpHの影響を検討した結果、この共重合体のLCSTはpHにほとんど依存していないことが分かった。この理由は、MHAの供給比が

Fig. 4 Relationship between molar feed ratio and LCST

5 mol% と共重合体全体に対して低いため、酸解離による影響が小さかったことによるものと推測される。

3.3 共重合体の金属イオン捕集特性

金属イオンの捕集率に及ぼすpHの影響について検討した。Fig. 5にモノマーの供給比95/5 (mol%) の共重合体を用いたときの金属イオン捕集率を示す。このpH-金属イオン捕集率のプロファイルは、溶媒抽出法²⁵⁾やキレート樹脂法²⁶⁾²⁷⁾によるプロファイルとは次の二つの点で大きく異なった。

第一に、この共重合体を用いる均一固相抽出法では、検討した全pH領域において金属イオンの加水分解は生じなかった。一般に疎水性のキレート剤を用いる溶媒抽出法やキレート樹脂法では、液液界面あるいは樹脂表面での錯形成により金属イオンが抽出、捕集される。このため、金属イオンの加水分解反応が起こるpH領域においては、金属イオンの抽出、捕集を行うことは難しい。これに対して、検討した共重合体では低分子量の水溶性キレート剤と同様に、水溶液中で均一に溶存し金属イオンと反応することができる。したがって、錯形成反応が加水分解反応に優先して起こるので、幅広いpH範囲において金属イオンを捕集することができる。

例えば、 Fe^{3+} をキレート樹脂法により捕集濃縮する場合には、加水分解を考慮した条件設定が必須であるが、この共重合体を用いれば、幅広いpH範囲において Fe^{3+} を捕集することができる。このとき、Fig. 5に示すように Fe^{3+} は検討したほかの金属イオンに比べ、すべてのpH領域で高い捕集率を示した。 Fe^{3+} を捕集した凝集相は、 Fe^{3+} -ヒドロキسام酸錯体特有の赤色を発した。見方を変えれば、この共重合体は低分子量のキレート剤分子と、キレート樹脂の両方の性質を持っていると見なすことができ

Fig. 5 Effect of pH on the collection efficiency of various metal ion

Molar feed ratio of copolymer: 95/5 (mol%); Conc. of copolymer: 0.11% (w/v) (hydroxamic acid group: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$); Concentration of metal ion: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
 a): ●, Fe(III); ■, Pb(II); ◆, Zn(II); ▲, Cu(II); b): ●, Co(II); ■, Cd(II); ◆, Ni(II); ▲, Al(III)

る。

第二に, Fig. 5 に示すように, Fe^{3+} , Cd^{2+} 及び Al^{3+} の捕集において, pH-金属イオン捕集率プロフィールにプラトーな部分が生じた。溶媒抽出法やキレート樹脂法では, 金属イオンの分配が一つの化学反応で支配される場合, 金属イオンの pH-分配比プロフィールは S 字状 (sigmoidal) を示す。この共重合体を用いた場合に, プラトーな部分が生じた原因は明らかではないが, ヒドロキサム酸基との錯形成以外の反応, すなわち水素イオンの生成を伴わない反応により, 金属イオンが共重合体へ取り込まれているものと考えられる。恐らくポリエチレングリコール²⁸⁾や生体高分子が金属イオンを取り込むのと類似した機構が作用しているものと推測される。

共重合体におけるモノマーの供給比割合が, 金属イオン捕集率に与える影響について検討した。 Fe^{3+} について得られた結果を Fig. 6 に示す。ここでは, ヒドロキサム酸基の濃度が同一濃度になるように, 添加する共重合体の量を調整した。モノマーの供給比 85/15 (mol%) 以外の共重合体では, 捕集率の挙動に大きな違いは見られなかった。検討したその他の金属イオン (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 及び Zn^{2+}) においても同様な結果が得られた。この結果は, 溶液中のヒドロキサム酸基濃度が一定であれば, 捕集率は共重合体の違いつまりモノマーの供給比の違いに依存しないことを示している。恐らくヒドロキサム酸基は金属イオンと組成 1:1 の錯体を形成しており, 同一共重合体中のほかのヒドロキサム酸基による高次錯体は形成されていないものと推測される。すなわち, 高次錯体の形成による捕集率の向上といった効果が現れないために, 金属イオンの捕集挙動は共重合体の濃度ではなく, キレート官能基の濃

Fig. 6 Effect of pH and molar feed ratio of copolymer on the collection efficiency of Fe(III) ion

Concentration of Fe(III) ion: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; Molar feed ratio of copolymer: ●, 95/5; ■, 90/10; ◆, 85/15; Concentration of copolymer: 95/5, 0.11% (w/v); 90/10, 0.056% (w/v); 85/15, 0.037% (w/v) (hydroxamic acid group: $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

度に依存するものと推測される。

Fig. 6 において, モノマーの供給比 85/15 (mol%) の共重合体を用いたときに, 塩基性領域で捕集率が低下するのは, 錯形成に関与しなかったヒドロキサム酸基の酸解離により親水性が増すため, 共重合体の凝集を妨げているものと推測される。

4 結 言

今回合成したヒドロキサム酸基を有する共重合体は, 均

一水溶液中で金属イオンと錯形成し、熱を加えて凝集相を形成させることで、容易に金属イオンを捕集することができた。この共重合体は、低分子量のキレート剤モノマーとキレート樹脂の両方の機能を併せ持つ分子であり、キレート剤モノマーのみ、又はキレート樹脂のみではなし得なかった機能を発現した。官能基として導入したヒドロキサム酸基により、このポリマーは Fe^{3+} に対して高い捕集能力を示した。今後、配位能力のより強力なキレート官能基を導入した共重合体を合成することにより、環境試料水からの金属イオンの分離濃縮を実用的に行う、均一固相抽出法を開発できるものと考えられる。

おわりに、本研究を行うにあたり、貴重な御助言をいただいた東京薬科大学生命科学部松原チヨ教授、並びに名古屋大学大学院工学研究科齋藤 徹助教授に深く感謝いたします。

(1999年9月、日本分析化学会)
第48年会において一部発表

文 献

- 1) 後藤克己, 波多宣子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 169 (1995).
- 2) 五十嵐淑郎, 押手茂克: ぶんせき (*Bunseki*), **1997**, 702.
- 3) 齋藤 徹, 松原チヨ: *Jasco Report*, **40**, 5 (1998).
- 4) A-J Tong, J-J Dong, L-D Li: *Anal. Chim. Acta*, **390**, 125 (1999).
- 5) 齋藤 徹, 浜園陽子, 櫻井照明, 松原チヨ: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 631 (2000).
- 6) K. Fujinaga, Y. Ashiwa, S. Ujiie, Y. Sekine, M. Okumura: *Anal. Sci.*, **15**, 477 (1999).
- 7) T. Saitoh, Y. Yoshida, T. Matsudo, S. Fujiwara, A. Dobashi, K. Iwaki, Y. Suzuki, C. Matsubara: *Anal. Chem.*, **71**, 4506 (1999).
- 8) T. Saitoh, T. Ohyama, T. Sakurai, T. Kaise, K. Takamura, Y. Suzuki, C. Matsubara: *Talanta*, **46**, 541 (1998).
- 9) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise, C. Matsubara: *Anal. Sci.*, **13**, 1 (1997).
- 10) T. Saitoh, M. Haga, T. Sakurai, T. Kaise, C. Matsubara: *Anal. Sci.*, **14**, 929 (1998).
- 11) T. Saitoh, S. Ohkubo, C. Matsubara: *Chem. Lett.*, **1999**, 151.
- 12) M. Hiraide, A. Morishima, H. Kawaguchi: *Anal. Sci.*, **13**, 295 (1997).
- 13) 大山智久, 荒井健介, 中川玉紀, 松原チヨ, 高村喜代子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 59 (1997).
- 14) 松原チヨ, 菊池信之, 高村喜代子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 311 (1995).
- 15) 松原チヨ, 菊池信之, 高村喜代子: 日本化学会誌, **1994**, 422.
- 16) C. Cole, S. M. Schreiner, J. H. Priest, N. Monji, A. S. Hoffman: *ACS Symp. Ser.*, **350**, 245 (1987).
- 17) M. Feng: *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 613 (1996).
- 18) J. Lehto, K. Vaaramaa, E. Vesterinen, H. Tenhu: *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 355 (1998).
- 19) G. E. Morris, B. Vincent, M. J. Snowden: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **105**, 16 (1997).
- 20) B. Chatterjee: *Coord. Chem. Rev.*, **26**, 281 (1978).
- 21) A. Blatt: "Organic Syntheses", Collective Vol. 2, p. 67 (1963), (John Wiley, Chichester).
- 22) A. S. Hoffman: *Macromol. Symp.*, **98**, 645 (1995).
- 23) 寺本 彰, 河野通人, 阿部康次: 高分子論文集, **54**, 477 (1997).
- 24) Y. Min, L. Jun, Z. Jianbo, J. Guilin, Q. Jianhua, H. Hongfei: *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 261 (1998).
- 25) F. Vernon, J. H. Khorassani: *Talanta*, **25**, 410 (1978).
- 26) F. Vernon, W. MD. Zin: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 309 (1981).
- 27) R. Khodadadi, S. A. Fakhri, A. A. Entezami: *Iranian J. Polym. Sci. Technol.*, **4**, 248 (1995).
- 28) 岡田哲男: ぶんせき (*Bunseki*), **1997**, 450.

要 旨

均一固相抽出法に用いる金属イオンの捕集媒体として、キレート官能基を有する熱応答性高分子、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-メタクリルヒドロキサム酸)を合成した。そして合成した熱応答性高分子の相転移特性及び金属イオン捕集特性について検討した。高分子へのヒドロキサム酸基の導入割合が上がるにつれて、コポリマー全体の親水性が増し、高分子の相転移温度(下限臨界溶液温度)は上昇し、凝集相が形成しにくくなった。この高分子は水に均一に溶存し金属イオンと反応することができる。このため、キレート樹脂法による金属イオンの捕集濃縮とは異なり、この高分子を用いることで金属イオンの加水分解反応の影響を受けずに金属イオンを捕集することができた。特に、鉄(III)イオンについてはpH 5.0~10.0の範囲でほぼ完全に捕集できた。また、コポリマー中のヒドロキサム酸基は金属イオンとは高次錯体を形成していないことが示唆された。