報 文

アザクラウン環を有するカルボジチオ酸誘導体の重金属錯体の
キャピラリーゾーン電気泳動に及ぼす泳動液中のアルカリ
金属塩の影響

上原 伸夫^{®*}, 富樫 秀雄*, 清水 得夫*

Influence of alkali metal salts in migration solution for capillary zone
electrophoretic behavior of heavy metal chelates with
carbodithioate having aza-crown ring

Nobuo UEHARA, Hideo TOGASHI and Tokuo SHIMIZU*

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

(Received 11 March 2002, Accepted 23 April 2002)

Ammonium 1,4,7,10,13-pentaoxa-16-azacyclooctadecane-*N*-carbodithioate (A18CC) and ammonium 1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclopentadecane-*N*-carbodithioate (A15CC) were synthesized and the capillary zone electrophoresis behavior of their heavy metal chelates was investigated. Only Pd^{II}, Co^{II}-A18CC chelates gave recognizable peaks on electropherograms among 14 kinds of heavy metal chelates of the A18CC and A15CC investigated. The electrophoretic mobilities of the Pd^{II}, Co^{II}-A18CC chelates increased with increase of the concentration of alkali metal ion in the migration solution. On the other hand, the electrophoretic mobility of A18CC and A15CC were not altered by addition of any alkali metal ions in the migration solution. By analyzing the relationship between the electrophoretic mobilities of the Pd^{II}, Co^{II}-A18CC chelates and the concentration of alkali metal ion by a non-linear least-squares method, the association constants between the Pd^{II}, Co^{II}-A18CC and alkali metal ions in the aqueous solution were determined. Lithium ion in the migration solution altered the electrophoretic mobilities of the Pd^{II}, Co^{II}-A18CC, which indicated that the chelates associated with lithium ion in the aqueous solution.

Keywords : capillary zone electrophoresis; aza-crown ring; carbodithioate; heavy metal chelates; alkali metal salts.

1 緒 言

クラウン化合物はアルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンの抽出試薬, イオノホア及びクロモイオノホアといった機能性分子としての展開^{1)~5)}にとどまらず, 分子集合体として高度な機能を発現する超分子の構成要素としても重要な役割を果たしている^{6)~8)}. クラウン化合物へ機能性を付与するための最も基本的かつ有効な手法に,

側鎖を介した官能基の導入がある. これまで, 側鎖として疎水基, 発色団, そしてドナー原子を持つ官能基を導入することにより, 多様な機能を付与する試みがなされている^{1)~5)}.

著者らは, 官能基どうしが双方向的にその反応性を制御できる分子設計を着想し, 新規なキレート剤分子としてモノアザクラウンあるいはジアザクラウンの窒素原子に側鎖として, カルボジチオ酸基を直接結合させたカルボジチオ酸誘導体を合成した^{9)~11)}. そして合成した誘導体のうち, ジアザクラウンのビスカルボジチオ酸を用い, その重金属

* 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

Fig. 1 Structures of azacrown compounds ethers having carbodithioate group

錯体の紫外可視吸収スペクトルに及ぼす、アルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンの影響について検討した⁹⁾¹¹⁾。また、モノアザクラウンのカルボジチオ酸誘導体を用いて、その重金属錯体の逆相分配高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) 分離に及ぼす、アルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンの影響を検討した¹⁰⁾。その結果、アルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンが、カルボジチオ酸誘導体の重金属錯体の吸収スペクトル及び RP-HPLC における保持に影響を及ぼすことを明らかにした。

RP-HPLC においてカルボジチオ酸誘導体の重金属錯体の保持を決定する主要な因子には、移動相中のアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンと錯体との相互作用、及び固定相への分配が挙げられる。これらに加えてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩による塩析効果や、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の陰イオン成分によるイオン対分配の寄与も同時に作用する。したがって、RP-HPLC におけるカルボジチオ酸誘導体の重金属錯体の保持から、アルカリ金属イオンと錯体との相互作用を直接的に議論することは難しい。そこで本報では、水溶液中におけるアルカリ金属イオンとクラウン化合物の相互作用を直接検討することができる、キャピラリーゾーン電気泳動法 (CZE) に着目し^{12)~14)}、モノアザクラウン誘導体の重金属錯体の CZE 挙動におけるアルカリ金属イオンの影響について検討した。

2 実 験

2.1 装 置

CZE システムは、高圧直流安定化電源 (島津製 IP-2A 用)、日本分光製 870 型 UV 検出器、日立製 200 型記録計及び溶融シリカキャピラリー (日本分光製、全長 71 cm、検出器までの有効長 50 cm、内径 50 μ m) から構成した。pH 測定には堀場製 F-13 型 pH メーターを用いた。

2.2 試 薬

1,4,7,10,13-ペンタオキサ-16-アザ-シクロオクタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム (A18CC) 及び 1,4,7,10-テト

ラオキサ-13-アザ-シクロペンタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム (A15CC) は、既報¹⁰⁾と同様にそれぞれ 1-アザ-18-クラウン-6-エーテル又は 1-アザ-15-クラウン-5-エーテル (東京化成製)、アンモニアそして二硫化炭素から合成した。A18CC 及び A15CC の構造を Fig. 1 に示す。

5×10^{-4} mol dm⁻³ 重金属標準溶液は、Ag^I, Hg^{II}, Pd^{II}, 及び V^V については関東化学製原子吸光分析用標準原液 (1 mg cm⁻³) を、Bi^{III}, Cd^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}, In^{III}, Ni^{II}, Pb^{II}, U^{VI} 及び Zn^{II} についてはそれらの硝酸塩から調製した 1×10^{-2} mol dm⁻³ の原液を希釈し、0.01 mol dm⁻³ 塩酸酸性とした。これらの重金属標準溶液はすべて EDTA を用いるキレート滴定により標定した。

1.0×10^{-3} mol dm⁻³ A18CC 及び A15CC 溶液は、A18CC あるいは A15CC を所定の濃度となるように使用の都度水に溶解して調製した。ホウ酸緩衝液 (pH 9.0) は、ホウ酸 (関東化学製特級) を水に溶解し水酸化テトラエチルアンモニウムを用いて pH 9.0 に調整したものを使用した。アルカリ金属イオンの溶液はそれらの塩化物から調製した。

水は蒸留後脱イオン化し、更に Milli-Q 超純水製造システム (Millipore 製) で精製したものを使用した。メシチルオキシドは Merck 製を使用した。その他の試薬は分析試薬級以上のものを使用した。

2.3 操 作

試料溶液には 5×10^{-4} mol dm⁻³ 重金属標準溶液 1 cm³, 0.5 mol dm⁻³ ホウ酸緩衝液 (pH 9.0) 2 cm³, 1.0×10^{-3} mol dm⁻³ A18CC あるいは A15CC 2 cm³, 電気浸透流 (electro-osmotic flow, EOF) のマーカーとしてメシチルオキシド 20 mm³, アルカリ金属の塩化物塩溶液をメスフラスコに採り、水で 10 cm³ にしたものを使用した。このとき試料溶液中のアルカリ金属イオンの濃度を泳動液の濃度と同じになるようにした。泳動液には 0.1 mol dm⁻³ ホウ酸緩衝液 (pH 9.0) を使用した。このとき、試料溶液と泳動液中のアルカリ金属イオン濃度を 0~0.5 mol dm⁻³ の間で変化させた。

CZE は以下の条件で行った。検出波長は 315 nm とし、キャピラリーへの電圧が 12~20 kV の範囲となるように、

高圧直流安定化電源の電流値を $20 \sim 30 \mu\text{A}$ の範囲で調整した。キャピラリーへの試料の注入には落差法を用い、試料溶液を陽極側から注入高さ 10 cm で 30 秒間注入した。CZE 装置は 25°C の恒温室内に設置し、キャピラリーに常に 25°C の気流が当たるようにした。

3 結果と考察

3.1 重金属錯体のエレクトロフェログラム

A18CC 及び A15CC はモノアザクラウン環を介してアルカリ金属イオンと相互作用し、カルボジチオ酸基を介して多くの重金属イオンとキレートを形成する。その反応並びに吸収スペクトルは、ジエチルジチオカルバミド酸や 1-ピロリジンカルボジチオ酸といった一般的なジチオカルバミン錯体と類似している¹⁵⁾。すなわち、A18CC 及び A15CC はカルボジチオ酸基に起因する 257 と 286 nm に吸収極大波長のある紫外吸収スペクトルを示す⁹⁾¹⁰⁾。A18CC 及び A15CC 錯体の中には、 Fe^{III} 、 Co^{II} 、 Ni^{II} 及び Pd^{II} 錯体のように可視領域に吸収を示すものもある。しかし多くの場合、錯形成しても吸収スペクトルの変化に乏しく、形成した重金属錯体のスペクトルは配位子である A18CC 及び A15CC のスペクトルと類似している。ところが、錯体の紫外吸収スペクトルを詳細に観察すると、カルボジチオ酸基の吸収バンドのすそ部分にあたる、 315 nm 付近の吸光度がわずかに大きくなっている。そこで、CZE による検出においては、泳動液への添加を考慮して HPLC の場合¹⁰⁾と同様に、A18CC 及び A15CC 自身の吸収による影響をほとんど受けず、錯体による吸収がある程度見込める 315 nm を検出波長とした。

A18CC と錯形成する 14 種類の重金属イオン (Ag^{I} 、 Bi^{III} 、 Cd^{II} 、 Co^{II} 、 Cu^{II} 、 Fe^{III} 、 Hg^{II} 、 In^{III} 、 Ni^{II} 、 Pb^{II} 、 Pd^{II} 、 U^{VI} 、 V^{V} 及び Zn^{II}) について、その A18CC 錯体の CZE 挙動を検討した。その結果、エレクトロフェログラムに明りょうなピークを与えたものは、 Co^{II} と Pd^{II} 錯体だけであった。A15CC についても A18CC と同様に検討した。しかし、どのアルカリ金属塩を添加した条件においても、重金属-A15CC 錯体を EOF のマーカーであるメシチルオキシドのピークから分離、検出することはできなかった。

CZE の典型例として、 Pd^{II} -A18CC 錯体のエレクトロフェログラムを Fig. 2 に示す。泳動液中の Li^+ イオン濃度が増加するに伴い、 Pd^{II} -A18CC 錯体は EOF マーカー (メシチルオキシド) のピークから分離され、より速く泳動した。これは泳動液中の Li^+ イオンと A18CC のアザクラウン環との相互作用により、Pd 錯体が見掛け上正電荷を帯びるために電気泳動移動度が大きくなったことによる。一方、A18CC のピークはメシチルオキシドのピークと重なった。これは A18CC がジスルフィド¹⁶⁾となって無電荷の状態で泳動していることによる。

Fig. 2 Typical electropherograms of Pd^{II} -A18CC chelate with migration solutions containing lithium chloride

Sample solution: $[\text{Pd}^{\text{II}}]$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{A18CC}]$, $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, 0.1 mol dm^{-3} ; pH, 9.0. The concentrations of lithium chloride are the same as the migration solution. Migration solution: 0.1 mol dm^{-3} borate buffer containing lithium chloride, a), 0 mol dm^{-3} ; b), 0.15 mol dm^{-3} ; c), 0.25 mol dm^{-3} ; d), 0.5 mol dm^{-3} . The other CZE conditions are cited in the text.

Fig. 2 では、EOF マーカーの泳動時間が条件によって異なり一定していない。この原因として次の二点が考えられる。第一に、キャピラリーを流れる電流は、EOF 及びアルカリ金属塩の泳動によって生じる。ここでは定電流条件で実験を行っているため、アルカリ金属塩の添加が EOF に影響を及ぼすものと考えられる。第二に、pH 調整剤として添加したテトラエチルアンモニウムイオンによる、キャピラリー内壁のシラノール基への静電的な吸着が挙げられる。テトラエチルアンモニウムイオンの吸着は、キャピラリー内壁表面の有効電荷を低下させるため EOF を抑制する。そしてこの吸着は共存するアルカリ金属イオンに影響されるので、結果として EOF 流速が実験条件ごとに変化することによるものと推測される。

3.2 泳動挙動に及ぼす配位子濃度の影響

検討した 14 種 (Ag^{I} 、 Bi^{III} 、 Cd^{II} 、 Co^{II} 、 Cu^{II} 、 Fe^{II} 、 Hg^{II} 、 In^{III} 、 Ni^{II} 、 Pb^{II} 、 Pd^{II} 、 U^{VI} 、 V^{V} 及び Zn^{II}) の A18CC 錯体の中で、 Co^{II} 及び Pd^{II} 以外の A18CC 錯体が検出されなかったのは、A18CC を含まない泳動液を用いたことによる。すなわち、解離活性な錯体はキャピラリー内で A18CC と分離されるため、配位子と重金属イオンに解離し検出されなくなる¹⁷⁾¹⁸⁾。このことは Ni^{II} 錯体の CZE 分離において明確に観察された。 Ni^{II} 錯体の場合、泳動液にアルカリ金属塩を加えない条件では、錯体は A18CC とともにメシチルオキシドのピークに重なって検出される。このため、

Fig. 3 Plots of electrophoretic mobilities of A18CC chelates vs. concentration of alkali metal chloride in migration solution

■: Pd^{II}-A18CC; ●: Co^{II}-A18CC. Experimental conditions are the same as those in Fig. 2 except the types of alkali metal chloride. a): lithium chloride; b): sodium chloride; c): potassium chloride; d): rubidium chloride; e): caesium chloride

Ni^{II} 錯体, A18CC そしてメシチルオキシド (EOF マーカー) とが重なり合ったピークは, 試料溶液中の Ni^{II} 錯体の濃度が増加するのに伴って大きくなる。これに対して, アルカリ金属塩を含む泳動液を用いると, A18CC と EOF マーカーとが重なったピークは, Ni^{II} 錯体の濃度が増加しても変化しない。Ni^{II} 錯体は泳動液に含まれるアルカリ金属イオンと相互作用し, 見掛け上正電荷を帯びる。正に帯電した Ni^{II} 錯体は EOF マーカーと重なった A18CC のピークから分離され, キャピラリー内で速やかに解離してしまい検出されなくなる。結果として, EOF マーカーのピークは Ni^{II} 錯体の濃度には依存しなくなったものと考えられる。

RP-HPLC と同様に, CZE においても泳動液に配位子を添加すれば, 原理的にはキャピラリー内での錯体の解離を抑制することができる。しかし, 泳動液への A18CC の添加を試みたが, エレクトロフェログラムの再現性が極端に悪化してしまった。この原因として, 泳動液に添加した A18CC の吸収によるベースラインの上昇と, A18CC の分解により生成したアザクラウンのキャピラリー内壁への吸着が考えられる¹⁹⁾。

3.3 泳動挙動に及ぼすアルカリ金属塩濃度の影響

前述したように, Fig. 2 では泳動液に添加したアルカリ金属塩が EOF に影響を及ぼし, 結果として実験ごとに泳動時間が変化した。このため, A18CC 錯体の泳動時間とアルカリ金属塩との関係を直接検討することはできない。そこで各条件における EOF マーカーの泳動時間を基準に, Co^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体の泳動時間を補正した。そして, 次式²⁰⁾を用いて錯体の見掛けの電気泳動移動度 μ'_{ep} を算出し, アルカリ金属イオンの影響について検討した。

$$\mu'_{ep} = \frac{L \cdot l}{V} \cdot \frac{(t - t_0)}{t \cdot t_0} \quad (1)$$

式(1)において, L はキャピラリーの全長, l は有効長, t_0 は EOF マーカーの検出時間, t は錯体の検出時間である。

Co^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体の見掛けの電気泳動移動度に及ぼすアルカリ金属塩濃度の影響を検討した結果を Figs. 3 (a)~(e) に示す。いずれのアルカリ金属イオンを添加した場合においても, アルカリ金属イオン濃度の増加とともに, Co^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体の見掛けの電気泳動移動度は増加した。このことから Co^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体とアルカ

リ金属イオンとの間に相互作用が生じていることが分かる^{12)~14)}。

3・4 液動挙動の解析

Figs. 3(a)~(e) における Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体の見掛けの電気泳動移動度の変化は, 高柳ら^{12)~14)}が報告したクラウン化合物の CZE プロファイルに類似している。そこで, 高柳らの方法に準じて, キャピラリー内での Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体とアルカリ金属イオンとの会合反応を非線形最小二乗法により解析することにした。

Co^{II} , Pd^{II} と A18CC は 1 : 2 (金属 : 配位子) 錯体を形成する。このため厳密に考えた場合, Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体 (Cx) とアルカリ金属イオン (Ma^+) との会合反応は, 以下に示す二段階の反応を考慮しなければならない。

ここでは, 式(2), (3) における会合定数 K_{as1} , K_{as2} と各々の化学種の電気泳動移動度が, 非線形最小二乗法で解析を行う場合のフィッティングパラメーターとなる。非線形最小二乗法ではフィッティングパラメーターの数が増えると, 正確な値に収束しない可能性がある。そこで, ここでは検討した泳動液中のアルカリ金属イオン濃度の条件下では, 式(1) のみが起こるものと仮定した。そして, 得られた会合定数を用いて泳動液中のアルカリ金属イオン濃度と各々の化学種の存在割合をシミュレートし, この仮定が妥当であることを確認した。

検討したアルカリ金属塩の濃度範囲は 0 から 0.5 mol dm^{-3} であり, イオン強度の変化による活量係数の変化が懸念される。しかし, Kieland²¹⁾ によれば, 一価のイオンの活量係数はイオン強度 0.05 以上でほぼ一定となる。本実験ではアルカリ金属塩を添加していない泳動液でも, 緩衝剤成分によりイオン強度は約 0.04 となることから, 實際上, イオン強度の変化による活量係数の変化は無視できるものと考えられる。

錯体 $[\text{Ma} - \text{Cx}]^+$ の見掛けの電気泳動移動度 $\mu'_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]^+}$ は, アルカリ金属イオンと会合していない錯体 Cx の電気泳動移動度 μ_{epCx} , アルカリ金属イオンと会合している錯体 $[\text{Ma} - \text{Cx}]^+$ の電気泳動移動度 $\mu_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]^+}$, 及び式(2) の会合定数 K_{as1} を用い, 式(4) のように現される。以下, 煩雑さを避けるために電荷を省略した。

$$\mu'_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]} = \frac{1}{1 + [\text{Ma}]K_{\text{as1}}} \mu'_{\text{epCx}} + \frac{K_{\text{as1}}[\text{Ma}]}{1 + [\text{Ma}]K_{\text{as1}}} \mu_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]} \quad (4)$$

Table 1 Association constants between A18CC chelates and alkali metal ion

	$K_{\text{as}}^{\text{a)b)}$				
	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+
Co^{II} -A18CC	20 ± 4	16 ± 4	7.7 ± 2.2	8.5 ± 2.0	2.6 ± 1.0
Pd^{II} -A18CC	33 ± 8	34 ± 6	14 ± 6	13 ± 2	8.7 ± 2.5

a) Dimension: $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ (Obtained by the calculation using Eq. 5). b) Value $\pm$ error (3σ)

ここで Cx は電荷を持たないので, 電気泳動を起こさない。このため μ_{epCx} は 0 となる。したがって, 式(4) は式(5) に簡略化できる。

$$\mu'_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]} = \frac{K_{\text{as1}}[\text{Ma}]}{1 + [\text{Ma}]K_{\text{as1}}} \mu_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]} \quad (5)$$

式(5) により Figs. 3(a)~(e) の非線形最小二乗解析を行った。図中の曲線は得られた $\mu_{\text{ep}[\text{Ma} - \text{Cx}]}$ と K_{as1} から計算した近似曲線である。

算出された K_{as1} の値を Table 1 に示す。DB18C6 及び B18C6 といった 18 員環のクラウン化合物では, アルカリ金属イオンとの会合定数は環サイズ効果を反映して, K^+ イオンで最大となることが知られている²²⁾²³⁾。これに対して, Co^{II} -A18CC 錯体では K^+ イオンよりもイオン半径が大きい Cs^+ イオンで最大となり, Pd^{II} -A18CC 錯体では Cs^+ , Rb^+ でほぼ同じ値をとり最大となっている。この結果は Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体が, アルカリ金属イオンとサンドイッチ型の会合体を形成することを示唆している。すなわち, ビスクラウンの場合, 環サイズよりも大きなイオン半径を持つアルカリ金属イオンと, 安定なサンドイッチ型の会合体を形成することが知られている²⁴⁾²⁵⁾。また, サンドイッチ型会合体の形成を仮定すると, 水溶液中における Li^+ イオンとの会合をうまく説明できる。おそらく, Li^+ イオンは水和イオンのまま, Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体に挟み込まれているものと推測される。

Pd^{II} -A18CC 錯体の場合, 平面型の錯体を形成する¹⁵⁾が, 18 員環のアザクラウンは柔軟にコンホメーションを変えられることができる。このため, Pd^{II} -A18CC 錯体では, Pd 原子への配位結合を架橋構造としたサンドイッチ型のコンホメーションをとることが分子模型上可能である。金属への配位結合を架橋構造とする錯体型のイオノホアはこれまで報告されていない。加えて, 均一水溶液系におけるクラウン化合物と Li^+ イオンとの, 会合反応に関する報告についても例がない。以上のことから, Co^{II} , Pd^{II} -A18CC 錯体は新しいタイプのイオノホアとして今後の発展が期待される。

文 献

- 1) 山内晶世, 早下隆士: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 75 (2000).
- 2) 本浄高治: ぶんせき (*Bunseki*), **1997**, 127.
- 3) 早下隆士: ぶんせき (*Bunseki*), **1995**, 276.
- 4) 坂本英文: ぶんせき (*Bunseki*), **1993**, 650.
- 5) M. Takagi: "Cation binding by Macrocycles", Edited by Y. Inoue, G. W. Gokel, p. 465 (1990), (Marcel Dekker).
- 6) 早下隆士, 山内晶世, 加藤彩子, 童 愛軍, B. D. Smith, 寺前紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 355 (2001).
- 7) 妹尾 学, 荒木孝二, 大槻 穰: "超分子化学", 第1版, (1998), (東京化学同人).
- 8) 竹内敬人訳: "超分子化学", (1997), (化学同人); J.-M. Lehn: "Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives", (1996), (VHC, Weinheim).
- 9) N. Uehara, H. Honzawa, S. Aratake, T. Shimizu: *Chem. Lett.*, **1999**, 709.
- 10) 上原伸夫, 富樫秀雄, 荒武幸子, 清水得夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 1141 (1999).
- 11) N. Uehara, H. Honzawa, T. Shimizu: *Anal. Sci.*, **17**, 199 (2001).
- 12) 高柳俊夫: 化学と工業, **55**, 117 (2002).
- 13) L. C. Manege, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu: *Analyst* (Cambridge), **125**, 1928 (2000).
- 14) L. C. Manege, T. Takayanagi, M. Oshima, T. Iwachido, S. Motomizu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1301 (1999).
- 15) K. Ueno, T. Imamura, K. L. Cheng: "Handbook of Organic Analytical Reagents", 2nd ed., p. 457 (1992), (CRC Press, Boca Raton).
- 16) S. Ichinoki, M. Yamazaki: *Bunseki Kagaku*, **31**, E319 (1982).
- 17) N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi: *Anal. Chem.*, **72**, 4812 (2000).
- 18) N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi: *J. Chromatogr. A*, **652**, 539 (1993).
- 19) M. L. Marina, M. Torre: *Talanta*, **41**, 1411 (1994).
- 20) 本田 進, 寺部 茂: "キャピラリー電気泳動", p. 14 (1995), (講談社).
- 21) J. Kieland: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1975 (1937).
- 22) E. Shchori, N. Nae, J. J.-Grodzinski: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2381.
- 23) Y. Takeda, R. Kohno, Y. Kudo, N. Fukada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 999 (1989).
- 24) H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki, M. Matsuo, T. Shono: *J. Org. Chem.*, **51**, 4974 (1986).
- 25) A. Yamauchi, T. Hayashita, A. Kato, S. Nishizawa, M. Watanabe, N. Teramae: *Anal. Chem.*, **72**, 5841 (2000).

要 旨

モノアザクラウン環にカルボジチオ酸基を導入した1,4,7,10,13-ペンタオキサ-16-アザ-シクロオクタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム (A18CC) 及び1,4,7,10-テトラオキサ-13-アザ-シクロペンタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム (A15CC) を合成し, その重金属錯体のキャピラリーゾーン電気泳動挙動について検討した。検討したA18CC 及びA15CC 錯体のうち, エレクトロフェログラムに明りょうなピークを与えたのはCo^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体だけであった。Co^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体の電気泳動移動度は泳動液中のアルカリ金属イオン濃度の増加に伴い増大した。特記すべきことはLi⁺イオンとCo^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体との会合反応が認められたことである。一方, 重金属-A15CC 錯体はいずれのアルカリ金属イオンを含む泳動液を用いても電気浸透流マーカー (メシチルオキシド) のピークからは分離されなかった。非線形最小二乗法によりCo^{II}, Pd^{II}-A18CC 錯体の電気泳動移動度に及ぼす泳動液中のアルカリ金属イオン濃度の影響を解析した。