報 文

光異性化可能なクラウン化スピロベンゾピランのリチウムイオン/ フローインジェクション抽出光度定量への応用

中 村 允¹, 藤岡 岳史¹, 坂本 英文¹, 木村 恵一^{®1}

Application of photoionizable crowned spirobenzopyrans to flow-injection extraction-spectrophotometry for lithium ion

Makoto NAKAMURA¹, Takeshi FUJIOKA¹, Hidefumi SAKAMOTO¹ and Keiichi KIMURA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Sakae-dani 930, Wakayama-shi, Wakayama 640-8510

(Received 24 January 2003, Accepted 24 March 2003)

A system for the flow-injection analysis of Li^+ was designed for the first time, using (nomoaza-12-crown-4)-spirobenzopyran and (diaz-12-crown-4)-bis(spirobenzopyran) as extraction-spectrophotometric reagents. The photoirradiation effect on Li^+ extraction was studied. In this flow-injection system with (diaz-12-crown-4)-bis(spirobenzopyran), which has a high stability constant for Li^+ , the extractability of Li^+ was increased under UV irradiation (300~400 nm) conditions compared with under dark conditions, while being decreased under visible-light irradiation (>500 nm) conditions. This behavior was proved quantitatively by using flame spectrophotometry and conductometry. For Li^+ flow-injection analysis with (diaz-12-crown-4)-bis(spirobenzopyran), UV irradiation, therefore, amplified the sensitivity owing to an increase in the Li^+ extractability.

Keywords : crowned spirobenzopyran; lithium ion; flow-injection analysis; liquid-liquid extraction; photoinduced amplification.

1 緒 言

液-液抽出は金属イオンの分離・定量にとって非常に有用な手法であるため、これまで様々な包接化合物が金属イオンの抽出試薬として用いられてきた¹⁾。また、近年では、これらの金属イオン抽出能や選択性を外部刺激である光により制御するために、光応答性クラウンエーテルを金属イオン抽出試薬として用いる研究が行われている²⁾。スピロベンゾピランは、紫外光照射によって無色のスピロピラン体から 550 nm 付近に吸収を持つメロシアニン体へ異性化し、可視光照射又は熱によって元へ戻る典型的なフォトクロミック化合物として知られている³⁾⁴⁾。著者らは、これまでに、スピロベンゾピランの 8 位に様々なクラウンエ

ーテルを結合させたクラウン化スピロベンゾピラン誘導体を合成し、光制御可能な金属イオン分離分析試薬としての応用について検討してきた⁵⁾⁶⁾。これらの化合物は、暗時において、クラウンエーテル部位と金属イオンとの錯形成のみでメロシアニン体への異性化を引き起こすことが明らかになっている。これは、クラウンエーテル部位と錯形成した金属イオンがメロシアニン体のフェノラートアニオンと静電的な相互作用をすることにより起こると考えられる。このため、クラウン化スピロベンゾピラン誘導体の金属イオン錯形成には金属イオンの電荷密度が非常に重要な要因となり、例えば、スピロベンゾピラン部位を二つ持つクラウン化ビス(スピロベンゾピラン)誘導体はリチウムイオンのほかに、カルシウムイオン、ランタンイオンのような多価金属イオンに高い選択性を持つことが明らかになっている⁷⁾⁸⁾。また、最近、著者らは、脂溶性の置換基とし

¹ 和歌山大学システム工学部精密物質学科: 640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930

てオクタデシル基を有するクラウン化スピロベンゾピラン誘導体の抽出比色定量試薬への応用を目的として、金属イオン液-液抽出挙動について検討した⁹⁾。これらの化合物は、有機相の吸収スペクトル変化から、特定の金属イオンを選択的に抽出することや、ある濃度範囲においては、それらの吸光度に金属イオンの定量性があることが明らかになった。更に、紫外光照射により有機相への金属イオン抽出が促進され、逆に可視光照射によりこれが抑制されることが、エレクトロスプレーイオン化マスペクトル (ESI-MS) から示唆された。本研究では、リチウムイオンに選択性を持つ (12-クラウン-4) 化スピロベンゾピラン **1** 及びその錯形成能が劇的に増加した (12-クラウン-4) 化ビス (スピロベンゾピラン) **2** (Fig. 1) を抽出光度定量試薬として用い、フローインジェクション分析法 (FIA) により、光照射下におけるリチウムイオンの抽出能変化について検討した。

2 実験

2.1 試薬と試料溶液

Fig. 1 の化合物 **1** 及び **2** は以前に報告した論文に従い合成した⁶⁾⁸⁾。1,2-ジクロロエタンは、シグマアルドリッチジャパン製 (特級) をそのまま用いた。過塩素酸リチウムは

Fig. 1 Crowned spirobenzopyran derivatives

シグマアルドリッチジャパン製 (特級) を、過塩素酸ナトリウム-水和物は和光純薬製 (特級) を、過塩素酸カリウムは片山工業製 (特級) を、過塩素酸マグネシウムは関東化学製 (特級) を、過塩素酸カルシウムはアルドリッチ製 (99%) を用いた。10% 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) 水溶液はナカライテスク製を用いた。また、用いた水はすべて脱イオン水である。

2.2 FIA の装置と抽出実験

本研究で用いた FIA システムの概略図を Fig. 2 に示した。使用した FIA システムの各ユニットはポンプ (DMX-2300T サスキ工業製)、インジェクター (LI-25F 日本分光製)、相分離器 (155-0820 日立製)、検出器 (UVDES-100-V1 日本分光製, IC-1080 東ソー製) から構成されている。注入された試薬及び金属イオンは、それぞれ有機相、水相キャリア溶液により運ばれ、混合器で混合される。これらは、抽出コイルを通り、相分離膜により、再び有機相と水相に分離される。分離された有機相は検出器に送られ、その吸光度又は伝導度が測定される。配管及び継ぎ手は、すべてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のものをを用いており、黑色ビニルテープを巻くことで遮光した。抽出コイルは 8.5 m × 0.5 mm i.d, 背圧コイル (有機相) は 1.5 m × 0.5 mm i.d, 背圧コイル (水相) は 1.5 m × 0.5 mm i.d のものをを用い、流量は有機相、水相共に 0.5 ml min⁻¹ であった。また、相分離膜は孔径 0.8 μm の PTFE 膜を用い、有機相の 95% 以上を分取した。試薬 (1.0 mM 1,2-ジクロロエタン溶液) と金属イオン (10 mM 水溶液) はそれぞれ 100 μl を同時に注入した。光照射実験では、紫外光及び可視光は、150 W キセノンランプ (L5662, 浜松ホトニクス製) と色ガラスフィルター (紫外光: UVD-35, 可視光: Y-50 東芝) により得た。可視光は抽出コイルに照射し、紫外光は、試薬を注入した直後、すなわち、水相と混合される直前の配管部分 (幅: 約 1.5 cm) に照射した。これは、紫外光を抽出コイルに照射した場合、金属イオンを抽出したことで熱的に安定となったメロシアニン体からスピロピラン体に異性化する逆フォトクロミズムが発

Fig. 2 Flow injection system

現し, 抽出能の向上を妨げるからである。

2・3 バッチ法による液-液抽出

有機相には化合物 **1** 又は **2** の 1.0 mM 1,2-ジクロロエタン溶液を, 水相には金属過塩素酸塩と TMAOH をそれぞれ 10 mM 含む水溶液を用いた。これらの溶液をそれぞれ 4.5 ml ずつ 50 ml の遠沈管に入れ, 遮光した状態で 30 分間振とう器で振とうした後, 遠心分離機 (5000 rpm) により分離した。その後, 有機相を分取し, 暗時においてその吸収スペクトルを測定した。

2・4 炎光光度法による抽出能評価

光照射による抽出能の増加は, 有機相に抽出されたリチウムイオンの濃度を炎光光度法により測定することで評価した。抽出過程は FIA システム (Fig. 2) を用いた。試薬 (5.0 mM 1,2-ジクロロエタン溶液) とリチウムイオン (50 mM 水溶液) は, それぞれ 100 μ l を同時に注入した。相分離膜により分離した有機相の 1.0 ml を分取した。この操作を 5 回繰り返し行い, 5.0 ml の有機相を得た。有機相中のリチウムイオンは, 0.1 M 塩酸水溶液 5.0 ml で逆抽出し, その濃度を炎光光度計により測定した。

3 結果と考察

3・1 金属イオン抽出能

クラウン化スピロベンゾピラン誘導体 **1** 及び **2** による液-液抽出における金属イオン依存性をバッチ法により検討した。本研究で用いたクラウン化スピロベンゾピラン誘導体の金属イオン抽出能は, クラウンエーテル部位の窒素原子上へのプロトン付加により, 水相の pH の影響を非常に強く受ける。以前, 著者らは金属イオンの対アニオンとしてピクリン酸を用いた場合, 水相が酸性から中性領域ではピクリン酸の有機相への抽出が起こるため, 金属イオン抽出能が極めて低いことを認めている⁹⁾。本研究では, 金属イオンとして過塩素酸塩を用いたが, 同様の結果が得られたため塩基性条件で抽出実験を行った。また, 有機相に用いた溶媒, 試薬, 金属塩濃度等は, これまでの研究で得られた最適条件を採用した。暗時における液-液抽出後の有機相の吸収スペクトルを Fig. 3 に示した。化合物 **1** は金属イオン抽出能が低いものの, わずかにリチウムイオン選択性を示している。また, リチウムイオン抽出後のメロシアニン体の吸収は短波長に移動しており, リチウムイオンがメロシアニン体と強く相互作用していることが示唆される。これらの結果は, オクタデシル基を有するクラウン化スピロベンゾピラン誘導体とよく類似している⁹⁾。これに対して, スピロベンゾピラン部位を二つ持つ化合物 **2** では, 金属イオン抽出能が劇的に向上していることが示唆される。これは, スピロベンゾピラン部位を二つ持つこと

Fig. 3 Absorption spectra of organic phase in liquid-liquid extraction of metal ions with (a) **1** and (b) **2** under dark conditions

Aqueous phase: [metal perchlorate] = 10 mM, [TMAOH] = 0.1 M; organic phase: [crowned spirobenzopyran] = 1.0 mM in 1,2-dichloroethane

により, 金属イオンとの錯形成定数が劇的に増加したためである。化合物 **2** のメタノール中における安定度定数は, カルシウム錯体が最も大きな値を持つが⁸⁾, そのカルシウムイオン抽出能はリチウムイオンよりも劣るようである。これは, カルシウムイオンの水和が大きいことと, カルシウム錯体が対アニオンとして二つの過塩素酸イオンを伴った形であるため, 有機相へ分配しにくいことの両方が原因であると考えられる。更に化合物 **2** では, カルシウムイオン抽出時に, リチウム抽出時に比べて最大吸収波長が約 30 nm 以上短波長にシフトしている。したがって, リチウムイオンの抽出比色定量では, リチウムイオン抽出時の最大吸収波長で検出することにより, カルシウムイオンの妨害を約半分程度に抑えることが可能である。

3・2 FIA への応用

クラウン化スピロベンゾピラン誘導体 **1** 及び **2** の液-液抽出における金属イオン依存性を FIA により検討した。測定波長は化合物 **1**, **2** 共にリチウムイオン抽出時の最大吸収波長 (化合物 **1**: 540 nm, 化合物 **2**: 560 nm) の吸光度を測定した。抽出試薬と金属イオンを含む試料溶液は, それぞれ 4 回ずつ同時に注入した。Fig. 4 は暗時で行った液-液抽出実験の結果を示している。化合物 **1** ではバッチ法で得られた吸収スペクトルをよく反映した結果が得られ, リチウムイオンの選択性は低いことが分かった。一方, 化合物 **2** はバッチ法で得られた結果と比べるとカルシウムイオンの妨害が小さくなり, その結果リチウムイオンの選択性がよくなる。これは, 前述したように, カルシウムイオン抽出時の最大吸収波長がリチウムイオン抽出時のものより短波長シフトするためである。また, それぞれ

Fig. 4 Typical profile for extraction-spectrophotometric FIA of metal ions with (a) **1** and (b) **2** under dark conditions

Aqueous phase: [TMAOH] = 0.1 M; organic phase: 1,2-dichloroethane; [metal perchlorate] = 10 mM; [crowned spirobenzopyran] = 1.0 mM; The absorbance was measured at 540 nm (a), and 560 nm (b).

Fig. 5 Typical profile for extraction-spectrophotometric FIA of metal ions with **2** under (a) dark and (b) UV irradiation conditions

Aqueous phase: [TMAOH] = 0.1 M; organic phase: 1,2-dichloroethane; [metal perchlorate] = 10 mM; [**2**] = 1.0 mM; The absorbance was measured at 560 nm.

のピークの再現性もよいことから、クラウン化スピロベンゾピラン誘導体 **2** を用いたリチウムイオンの液-液抽出の FIA への応用が可能であることが明らかになった。

3.3 金属イオン抽出能の光照射による影響

紫外光照射による抽出能変化は、150 W キセノンランプと色ガラスフィルターを用いて測定した。暗時において、クラウン化スピロベンゾピラン誘導体は、水相で金属イオンと錯形成することによりメロシアニン体へ異性化し、発色する。しかし、紫外光照射により、あらかじめこれらの化合物をメロシアニン体へ異性化させることで、金属イオンとの錯形成能がより向上することが期待できる。このため、紫外光は水相と混合される直前の有機相に照射した。これに対し、可視光は有機相と水相が混合した後の抽出コイルに照射した。紫外光照射により得られた化合物 **2** による FIA の有機相の吸光度を Fig. 5 に示し、暗時での結果と比較した。これらの図から、紫外光照射により、メロシアニン体の吸収である 560 nm の吸光度は劇的に増加していることが分かる。しかし、金属イオンを注入しない場合においても、その吸光度が同様に増加していることから、紫外光照射により増加した吸光度の大部分が、光により異性化した化学種によるものであることが示された。

Fig. 6 は、光照射によるリチウムイオン抽出時の吸光度変化を示したグラフである。暗時、紫外光照射時及び可視光照射時において化合物 **2** のみの吸光度とリチウムイオン抽出時の吸光度との差は、リチウムイオン抽出に基づくものである。紫外光照射時では、この差が大きくなってい

Table 1 Li^+ concentrations ($\times 10^{-5}$ M) of organic phases in liquid-liquid extraction with compound **2**

Run	Dark	UV irradiation	Vis irradiation
1	2.18	2.46	1.44
2	2.20	2.49	1.45
3	2.22	2.51	1.46
4	2.22	2.57	1.46
5	2.32	2.50	1.50
Average	2.23	2.51	1.46

ることが分かる。一方、可視光照射では、この差はほとんどなくなっている。紫外光照射時において、この差が大きくなっているのは、リチウムイオンの抽出率が増加したことを示唆している。

FIA の有機相に抽出された金属イオンの濃度を直接測定した。抽出実験により得られた有機相中の金属イオンを、0.1 M の塩酸水溶液で逆抽出し、これを蛍光光度法により測定した。化合物 **2** を用いて行った結果を Table 1 に示した。抽出された金属イオン濃度は可視光照射時<暗時<紫外光照射時の順に高くなり、これまでの結果を反映する値が得られた。一方、化合物 **1** を用いた場合では、抽出されたリチウムイオン濃度は化合物 **2** のおよそ 10 分の 1 以下であり、紫外光照射による明確な抽出能の増幅は確認することができなかった。この結果は、クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)誘導体 **2** のリチウムイオン抽出能が **1** に比べてはるかに大きいことを定量的に示している。このように、有機相中のリチウムイオン濃度を測定するこ

Fig. 6 Photoirradiation effect on Li^+ extractability of **2**

Aqueous phase: $[\text{TMAOH}] = 0.1 \text{ M}$; organic phase: 1,2-dichloroethane; $[\mathbf{2}] = 1.0 \text{ mM}$; $\square$: without metal ions; $\blacksquare$: $[\text{Li}^+] = 10 \text{ mM}$; The absorbance was measured at 560 nm.

Fig. 7 Conductivity detection for extraction FIA of metal ions with **2** under (a) dark and (b) UV irradiation conditions

Aqueous phase: $[\text{TMAOH}] = 0.1 \text{ M}$; organic phase: 1,2-dichloroethane; $[\text{metal perchlorate}] = 10 \text{ mM}$; $[\mathbf{2}] = 1.0 \text{ mM}$

とにより, 紫外光照射による抽出能の向上が認められたが, FIA の有機相の吸光度による測定では Fig. 5 に示したように, 化合物 **2** のみを注入した場合でさえ, その吸光度は劇的に増加した. それゆえ紫外光照射により生じるベースラインの影響を調べるために, 電気伝導度計を用いて FIA による同様の抽出実験を行った. Fig. 7 に得られた結果を示した. これは, 有機相である 1,2-ジクロロエタンの伝導度を測定するため, 試薬のみを注入した場合では, 紫

Fig. 8 Calibration graphs of absorbance vs. ion concentration for Li^+ extraction FIA

$\blacksquare$: under dark conditions; $\square$: UV irradiation conditions; aqueous phase: $[\text{TMAOH}] = 0.1 \text{ M}$; organic phase: 1,2-dichloroethane; $[\text{Li}^+] = 2.0 \sim 10 \text{ mM}$; $[\mathbf{2}] = 1.0 \text{ mM}$; The absorbance was measured at 560 nm.

外光照射による影響はほとんど見られない. また, 紫外光照射後のリチウムイオン抽出時に見られる伝導度の増加は, 紫外光照射による抽出能の増幅を示唆している.

3.4 検量線

化合物 **2** を抽出試薬として用いた場合のリチウムイオンの濃度依存性について検討した. Fig. 8 に暗時及び紫外光照射時のそれぞれの検量線を示した. 共に良好な直線性が得られ, 特に紫外光照射時には, その傾きが暗時のものに比べ著しく増加し, 定量感度が増幅されていることが分かる. この結果は, リチウムイオンの光応答性比色定量試薬としての可能性を示唆するものである.

4 結 論

リチウムイオンに選択性を示す(12-クラウン-4)化スピロベンゾピラン **1** 及び(12-クラウン-4)化ビス(スピロベンゾピラン) **2** は, 抽出光度定量試薬として FIA に初めて応用することができた. 化合物 **2** はリチウムイオンに対する選択性もよく, 紫外光照射下ではリチウムイオンの抽出能が増大し, 逆に可視光照射下では抽出能が減少することが明らかになった. また, 紫外光照射下で得られた検量線は, 暗時のものに比べ著しく感度が増幅したことから, リチウムイオンの光応答性比色定量試薬としての可能性を示すことができた. 今後, システムの更なる改良により, 実分析において応用が可能になるかもしれない.

本研究の研究費の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金、基盤研究 (B) (No.15350043) によるものである。

文 献

- 1) F. Vögtle (Ed.): “*Supramolecular Chemistry*”, (1993), (Wiley, New York).
- 2) S. Shinkai: “*Cation Binding by Macrocycles*”, Edited by Y. Inoue, G. W. Gokel, p. 397 (1990), (Marcel Dekker, New York).
- 3) J. Sunamoto, K. Iwamoto, M. Akutagawa, M. Nagase, H. Kondo: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4904 (1982).
- 4) J. D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 769 (1989).
- 5) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 147.
- 6) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 613.
- 7) K. Kimura, T. Teranishi, M. Yokoyama, S. Yajima, S. Miyake, H. Sakamoto, M. Tanaka: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 199.
- 8) M. Nakamura, T. Fujioka, H. Sakamoto, K. Kimura: *New J. Chem.*, **26**, 554 (2002).
- 9) H. Sakamoto, T. Yokohata, T. Yamamura, K. Kimura: *Anal. Chem.*, **74**, 2522 (2002).

要 旨

リチウムイオンに選択性を示す(12-クラウン-4)化スピロベンゾピランとその錯形成能が飛躍的に増大した(12-クラウン-4)化ビス(スピロベンゾピラン)を抽出光度定量試薬として用い、フローインジェクション分析法により、光照射下におけるリチウムイオンの抽出能変化について検討した。その結果、(12-クラウン-4)化ビス(スピロベンゾピラン)をリチウムイオン抽出試薬として用いた場合、紫外光照射下ではリチウムイオンの抽出能が増大し、逆に可視光照射下では抽出能が減少することが明らかになった。また、リチウムイオンの濃度に対する吸光度変化において、紫外光照射下で得られた検量線は、暗時のものに比べ顕著に傾きが大きくなることから、紫外光照射によりリチウムイオンに対する感度が増幅したことが示唆された。