報 文

p-ニトロカリックス[6]アレーンの性質とウラニルイオンとの反応性

梶原 牧子¹, 西田 正志¹, 吉田 烈^{®1}

Properties of *p*-nitrocalix[6]arene and its reactivity with uranyl ion

Makiko KAJIWARA¹, Masashi NISHIDA¹ and Isao YOSHIDA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sojo University, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-0082

(Received 30 April 2004, Accepted 8 July 2004)

The complex formation reaction of *p*-nitrocalix[6]arene, CALX-N6, with a uranyl ion, UO_2^{2+} , was studied by the pH titration method in a 20% acetone aqueous solution at 20°C and $\mu = 0.01$. From the absorption data of CALX-N6, the acid dissociation constants were determined to be as follows: $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.72$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.71$ and $\text{p}K_{\text{a}3} = 11.59$. These results indicate that CALX-N6 is a relatively strong tri-protonic acid, H_3L , which releases 3 mol of protons from 1 mol of CALX-N6, having 6 mol of hydroxyl groups, in a weakly acidic to an alkaline solution. CALX-N6 formed four 1 : 1 complex species with UO_2^{2+} . From the pH titration data for the CALX-N6 - UO_2^{2+} mixture solution, the log overall stability constants, $\log\beta_{\text{mlh}}$, of these 1 : 1 complexes were determined to be as follows: 17.3 for **111** (UO_2LH), 12.1 for **110** (UO_2L^-), 7.27 for **11-1** ($\text{UO}_2\text{LH}-1^{2-}$) and 1.08 for **11-2** ($\text{UO}_2\text{LH}-2^{3-}$) where $\beta_{\text{mlh}} = [(\text{UO}_2)_m\text{L}_l\text{H}_h] / ([\text{UO}_2]^m[\text{L}]^l[\text{H}]^h)$. These acid-dissociation and complex-formation behaviors of CALX-N6 to UO_2^{2+} are similar to the case of water-soluble calix[6]arene-*p*-sulfonate, CALX-S6, which is a super uranophile.

Keywords : *p*-nitrocalix[6]arene (CALX-N6); acid-dissociation constants; stability constants; uranyl ion; pH titration.

1 緒 言

フェノールを基体とする環状オリゴマーのカリックス[n]アレーンは、その特異な分子・イオン認識能力と比較的に官能基を導入できる特性により多種合成され、ホスト-ゲスト化学の分野においてクラウンエーテルやシクロデキストリンに続く第三のホスト化合物として性質が種々検討されている。その中で、カリックス[6]アレーンのヒドロキシル基のパラ位置にスルホン酸基を持つ水溶性のカリックス[6]アレーン-*p*-スルホン酸ナトリウム (CALX-S6) はフェノール性水酸基の酸性が強く、その結果イオン選択性の大きな金属配位子として働くことが報告されている。特に、ウラニルイオン (UO_2^{2+}) に対して選

択反応性が大きく、安定な 1 : 1 錯体を形成する¹⁾。CALX-S6 のニトロ化により得られる *p*-ニトロカリックス[6]アレーン (CALX-N6, Fig. 1) もニトロ基の電子吸引力により水酸基の酸性度が増し、CALX-S6 の場合と同様に水酸基酸素を配位原子とする金属配位子として働くことが予想される。そこで本研究では、まず CALX-S6 より CALX-N6 を合成し、次いで吸光光度法及び pH 滴定法により CALX-N6 の酸解離定数及び CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体の安定度定数を検討した。その結果、CALX-N6 の水酸基の酸解離及び UO_2^{2+} との錯形成挙動は共に CALX-S6 の場合に類似しており、新しい金属配位子であることが分かったので報告する。

¹ 崇城大学工学部応用化学科: 860-0082 熊本県熊本市池田 4-22-1

Fig. 1 Molecular structure of *p*-nitrocalix[6]arene

2 実 験

2.1 CALX-N6 の合成

CALX-N6 は文献記載の方法²⁾に準じて CALX-S6 (スガイ化学工業製) を 20% 硫酸中に濃硝酸によりニトロ化することにより合成した。CALX-S6 の濃度を低くするなどニトロ化の進行に伴う沈殿生成を可能な限り抑制し、すべてのスルホン酸基がニトロ化されるように工夫した。赤外吸収法 (IR), ¹H 核磁気共鳴法 (¹H NMR) の測定及び元素分析によって CALX-N6 の生成を確認した。収率: 36% (CALX-S6 基準), IR(KBr): ν_{OH} 3424 cm^{-1} , ν_{NO_2} 1344, 1518 cm^{-1} , ¹H NMR(DMSO- d_6): δ = 3.938(-CH₂-, s, 12H), 8.068(ArH, s, 12H), 分析値: C, 50.53%; H, 3.67%; N, 8.36%, (C₇H₅NO₃)₆·3H₂O·0.7NaCl での計算値: C, 50.36%; H, 3.63%; N, 8.39%。

2.2 CALX-N6 溶液の調製

2.00 × 10⁻⁴ M CALX-N6: CALX-N6 40.1 mg を特級アセトン (和光純薬製) 100 ml に溶解した後、脱イオン水で全量を 200 ml にして 2.00 × 10⁻⁴ M CALX-N6 (溶媒: 50% アセトン水溶液) を調製した。この CALX-N6 溶液 2 ml と各種 0.1 M pH 緩衝溶液 5 ml を 25 ml メスフラスコに採取し、脱イオン水で標線まで希釈して pH 2~14 の 1.60 × 10⁻⁵ M CALX-N6 (溶媒: 4% アセトン水溶液) を調製し吸収スペクトルを測定した。

2.51 × 10⁻³ M 硝酸ウラニル水溶液: 特級硝酸ウラニル六水塩 (和光純薬製) 0.2521 g を脱イオン水に溶解して全量を 200 ml とした。

0.1 M 水酸化ナトリウム: 特級水酸化ナトリウム (和光純薬製) 20 g を 20 ml の脱イオン水に溶解してセーレンセン油状液を調製し、この上澄み液 6 ml を脱炭酸水 1 l で希釈して 0.1 M 水酸化ナトリウムを調製した。これをフタル酸水素カリウム標準溶液により標定した。

その他の試薬: 和光純薬製の特級試薬を用いた。

Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectra of CALX-N6 in acetone aqueous solution of various pH

[CALX-N6] = 1.60 × 10⁻⁵ M; pH = a: 1.97; b: 5.18; c: 6.16; d: 7.90; e: 11.58; f: 12.37; g: 14.08; Wavelength = 300~600 nm; Light-path length = 1 cm; Reference = 4% acetone aqueous solution; Room temperature

2.3 装 置

可視・紫外吸収スペクトルは、島津製の UV-2450 型分光光度計を用いて光路長 1 cm の 2 面透過性石英セル中、室温下で測定した。pH は堀場製の F-21 型 pH メーター及び同社製の 1066-A10C 型水素イオン電極と 2565A-10T 型比較電極を装着した電気化学計器製の IOC-10 型 pH メーターを用いて測定した。自動ビュレットはメトローム製の 715/1 型マルチドジマットを用いた。

2.4 実験操作

2.4.1 CALX-N6 の吸収スペクトルに及ぼす pH の影響
pH 2~14 の 1.60 × 10⁻⁵ M CALX-N6 (溶媒: 4% アセトン水溶液) の可視・紫外吸収スペクトルを 300~600 nm の波長で測定し、結果の一部を Fig. 2 に示した。CALX-N6 の吸収帯は pH の増大に伴い長波長側にシフトし吸光度も大きくなっている。この測定により得られた pH-吸光度データを曲線解析用コンピュータプログラム カレイダグラフの運用によって解析し、CALX-N6 の酸解離定数を決定した。

2.4.2 CALX-N6 - UO₂²⁺ 錯体の pH 滴定
50 ml ジャケット付きビーカーに CALX-N6 25 mg を量り取り、アセトン 10 ml を加えて溶解させ、2.5 × 10⁻³ M 硝酸ウラニル

Fig. 3 Effect of pH on the absorbance of CALX-N6
[CALX-N6] = 1.60×10^{-5} M; Measured values = ○: 320 nm; ●: 349 nm; △: 443 nm; Line = calculated curves; Light-path length = 1 cm; Reference = 4% acetone aqueous solution; Room temperature

水溶液 10 ml を加えた後, 脱炭酸水で全量を 50 ml とした。また, 希釈時に塩化ナトリウム 29 mg を加えてイオン強度を 0.01 とした。密閉後, 窒素気流下, 20℃ において 0.1 M 水酸化ナトリウムを滴下し, IOC-10 型 pH メーターにて pH を測定した。得られた pH 滴定データをコンピュータプログラム BEST⁹⁾ によって解析し, CALX-N6- UO_2^{2+} 錯体の安定度定数を算定した。更に, イオン種の分布曲線を作成した。

3 結果及び考察

3.1 CALX-N6 の溶解性

CALX-N6 は水, エタノール, 2-プロパノール, ジエチルエーテル, クロロホルム及びベンゼンに溶解しなかった。アセトンに最大 2.68×10^{-2} M, ジメチルスルホキシドに 1.38×10^{-2} M, メチルイソブチルケトンに 2.84×10^{-3} M 各々溶解した。アセトンに溶解した後はどのような割合で水を加えても溶解した。本研究ではアセトン水溶液中における CALX-N6 の性質を検討した。

3.2 CALX-N6 の吸光度に及ぼす pH の影響

Fig. 2 に示した CALX-N6 の吸収スペクトルより 320, 349 及び 443 nm における吸光度を読み pH に対してプロットし Fig. 3 を得た。この図は CALX-N6 の水酸基が pH 3, 5.5 及び 11.5 付近で酸解離することを示唆する。

Fig. 4 pH titration curve for CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) mixture solution with 0.1 M NaOH at 20℃ and $\mu = 0.01$ with NaCl

CALX-N6 = 2.50×10^{-2} mmol; UO_2^{2+} = 2.51×10^{-2} mmol; a = molar ratio, NaOH/CALX-N6; Line = calculated curve; Initial volume of sample solution = 50 ml; Solvent: 20% acetone aqueous solution

3.3 pH 滴定曲線

Fig. 4 は CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) 混合液の pH 滴定曲線を示す。CALX-N6 は水酸化ナトリウムの滴下に伴い滴定率, a (= NaOH/CALX-N6) = 0 ~ 2 で, 特に 1 ~ 2 で強く沈殿を形成した。水酸化カリウムを用いると沈殿生成は更に激しくなった。沈殿生成量は CALX-N6 の濃度増大とともに大きくなった。また, 塩化ナトリウムや塩化カリウムの添加量に比例して大きくなった。そこで, 電解質として 0.01 M 塩化ナトリウム, 滴定用のアルカリ剤として水酸化ナトリウムを用いることにし, CALX-N6 の濃度を本装置で測定可能な最低濃度まで下げて滴定した。その結果, 沈殿は生成しなかった。しかし, $1 < a < 2$ で若干の濁りが生じ, 水酸化ナトリウムの滴下により pH はいったん急上昇し, その後徐々に下がる現象が観測された。これは, 難溶性の CALX-N6 のナトリウム塩が溶液中にいったん析出した後徐々に溶解することを反映していると思われる。pH 滴定法により CALX-N6 の酸解離定数を算定することは困難であると判断される。そこで, CALX-N6 の酸解離挙動については吸光光度法により検討することにし, 本装置では CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) 混合液のみ滴定した。他方, CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) 混合液は全 pH 領域で黄色透明であり, その pH 滴定曲線は Fig. 4 のように滑らかであった。

CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) 混合液の滴定曲線では $a = 5$

Table 1 Acid dissociation constants of CALX-N6

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
2.72	5.71	11.5 ₉

Solvent = 4% acetone aqueous solution; Room temperature

Table 2 Log overall stability constants, $\log\beta_{mlh}$ of CALX-N6(H_3L) - UO_2^{2+} complexes at 20°C and $\mu = 0.01$ with NaCl

mlh	111	110	11-1	11-2
$\log\beta_{mlh}$	17.3	12.1	7.27	1.08

$\beta_{mlh} = [(UO_2)_m L_l H_h] / ([UO_2]^m [L]^l [H]^h)$; CALX-N6 = H_3L = 2.50×10^{-2} mmol; UO_2^{2+} = 2.51×10^{-2} mmol; Initial volume of sample solution = 50 ml; Solvent = 20% acetone aqueous solution

において最も大きくかつ明確な変曲点があり、中性 pH 領域までに 1 mol の CALX-N6 から 5 mol のプロトンが酸解離していることが分かる。このプロトン放出挙動は CALX-S6 の場合と同様である。この間、 $a = 2$ 付近にも小さな変曲点が存在しており、 $a = 5$ までに複数の化学種が生成していることが推定される。

3・4 CALX-N6 の酸解離定数及び CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体の安定度定数

CALX-N6 の吸光光度法による測定データをコンピュータ解析して酸解離定数を算定し、結果を Table 1 に示した。吸光度の pH 変化はこれらが独立して起こっていることを示唆したので、手計算法によっても求めた。この結果は曲線解析コンピュータプログラムにより得られた結果と一致した。CALX-N6 は 3 価のプロトン酸 H_3L として挙動し、その pK_a は 4% アセトン水溶液中で $pK_{a1} = 2.72$, $pK_{a2} = 5.71$, $pK_{a3} = 11.5_9$ である。これらの値を CALX-S6 の pK_a : $pK_{a1} = 3.28^{(4)}$, $3.45^{(5)}$, $3.44^{(6)}$, $pK_{a2} = 4.86^{(4)}$, $5.02^{(5)}$, $4.76^{(6)}$, $pK_{a3} = 11.5^{(7)}$ と比較すると両者は酸解離挙動において類似していることが分かる。

CALX-N6 の $pK_{a1} = 2.72$ はその構成分子である p -ニトロフェノール ($pK_a = 6.90^{(8)}$) の酸性度よりも 1.5×10^4 倍大きい。これは環状に向き合った水酸基どうしが反発するため解離しやすく、また、水素イオンが解離した後は相互に分子内水素結合を形成し安定化するためと考えられる。

CALX-N6 - UO_2^{2+} (1 : 1) 混合液の pH 滴定データをコンピュータプログラム, BEST³⁾を用いて解析し, CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体の組成及び全安定度定数を決定し Table 2 に示した。Table 2 の mlh は生成した錯体, $(UO_2)_m L_l H_h$ を表し, $\log\beta_{mlh}$ はそれらの全安定度定数 $\beta_{mlh} =$

Fig. 5 Determination of binding ratio of CALX-N6 - UO_2^{2+} complex by the mole ratio method

[CALX-N6] = 1.60×10^{-5} M; pH = 9.93 ~ 10.02; Wavelength = 400 nm; Light-path length = 1 cm; Reference = 4% acetone aqueous solution

$[(UO_2)_m L_l H_h] / ([UO_2]^m [L]^l [H]^h)$ の対数値を示す。CALX-N6 = H_3L である。Table 2 に示されているように、 $m = l = 1$ の 4 種の 1 : 1 錯体が生成した。これらは H_3L の水酸基水素の解離数が 2 ~ 5 個の 4 種であると思われる。 $m = l = 1$ の 1 : 1 錯体の形成は Fig. 5 に示すように吸光光度法によるモル比法でも確認した。CALX-S6 も CALX-N6 と同様に水酸基水素の解離数が 2 ~ 5 個の 4 種の 1 : 1 UO_2^{2+} 錯体を生成することが報告されている⁴⁾。それらの $\log\beta_{mlh}$ ⁴⁾ は 110(UO_2L) に対して 3.49₈, 11-1($UO_2LH_{-1}^-$) に対して -0.24₂, 11-2($UO_2LH_{-2}^{2-}$) に対して -4.80₅, 11-3($UO_2LH_{-3}^{3-}$) に対して -11.20₈ である。CALX-S6 は 2 価のプロトン酸 H_2L として扱われているため CALX-N6 の値と直接比較できないので、CALX-N6 を 2 価のプロトン酸 H_2L と想定し、 $\log\beta_{mlh}$ の値からその pK_{a3} を減じて比較すると CALX-S6 の場合に対応する 4 種の錯体の全安定度定数の対数値は 5.71, 0.510, -4.32, -10.5 となる。これらの値は相互に類似しており、CALX-N6 は CALX-S6 と類似の性質をもつことが分かる。その結果、Fig. 7 に示した CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体の分布曲線は CALX-S6 - UO_2^{2+} 錯体の分布曲線に類似している⁴⁾。

3・5 CALX-N6 及び CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体のイオン種分布曲線

CALX-N6(H_3L) 及び CALX-N6 - UO_2^{2+} 錯体のイオン種分布曲線をそれぞれ Fig. 6 及び 7 に示す。Fig. 6 では H_3L は pH 3 で既に約 65% が解離しており、 H_2L^- が pH 5.7 までは主成分として存在する。その後、更にプロトンを 1 個放出した HL^{2-} が主成分である。第三段階酸解離により生じる L^{3-} は主として強塩基性領域に存在する。

Fig. 6 Species distribution curves of CALX-N6(H_3L) as a function of pH at room temperature
[CALX-N6] = 1.60×10^{-5} M; Solvent: 4% acetone aqueous solution

UO_2^{2+} が共存すると CALX-N6 は弱酸性領域でプロトン を 2 個放出し, 錯体種 111(UO_2LH) を形成する. これは pH 5 まで主成分として存在する. pH 3 からプロトン を 3 個放出した錯体種, 110(UO_2L^-) も生成するが, これは最大でも 21% しか存在せず, 4 個解離した錯体種, 11-1 ($UO_2LH_{-1}^{2-}$) が中性付近まで主成分として存在する. pH 6.2 を超えた中性~塩基性領域では水酸基が 5 個解離した錯体種, 11-2($UO_2LH_{-2}^{3-}$) が主成分である.

4 結 言

CALX-N6 は水-アセトン混合水溶液中で 3 個の水酸基 が酸解離する 3 価のプロトン酸, H_3L である. この酸解離挙動は CALX-S6 に類似している. また, CALX-N6 は UO_2^{2+} と 4 種の 1:1 錯体を形成した. この錯形成挙動も CALX-S6 の場合とはほぼ同様であった. しかし, CALX-S6 が水溶性であるのに対して, CALX-N6 は水やその他の有機溶媒に対する溶解性が低く, アルカリ金属イオンと沈殿しやすいなど分離・分析試薬としての性質は大きく異なっていることが結論された.

(2003 年 9 月, 日本分析化学会)
第 52 年会において一部発表

Fig. 7 Species distribution curves of CALX-N6(H_3L) - UO_2^{2+} complexes as a function of pH at 20°C and $\mu = 0.01$ with NaCl

CALX-N6 = 2.50×10^{-2} mmol, UO_2^{2+} = 2.51×10^{-2} mmol; Species = 100: UO_2^{2+} ; 111: UO_2LH ; 110: UO_2L^- ; 11-1: $UO_2LH_{-1}^{2-}$; 11-2: $UO_2LH_{-2}^{3-}$; Initial volume of sample solution = 50 ml

文 献

- 1) S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6371 (1987).
- 2) S. Shinkai, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe: *Tetrahedron Letters*, **26**, 3343 (1985).
- 3) A. E. Martell, R. J. Motekaitis: "Determination and Use of Stability Constants, second edition", (1992), (VCH Publishers, Inc.).
- 4) M. Sonoda, M. Nishida, D. Ishii, I. Yoshida: *Anal. Sci.*, **15**, 1207 (1999).
- 5) J. P. Scharff, M. Mahjoulbi: *New. J. Chem.*, **15**, 883 (1991).
- 6) J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Juneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7558 (1992).
- 7) 林 健司: 熊本工業大学大学院修士論文, p. 13 (1993).
- 8) 日本分析化学会編: "化学便覧, 基礎編 II", 改訂 4 版, p. 320 (1993), (丸善).

要 旨

p-ニトロカリックス[6]アレーン (CALX-N6) のウラニルイオン (UO_2^{2+}) との錯形成反応について 20% アセトン水溶液中, 20°C , $\mu = 0.01$ において pH 滴定法により検討した. CALX-N6 の吸光光度法による測定データから CALX-N6 の酸解離定数を $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.72$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.71$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 11.59$ と決定した. これらの結果は, CALX-N6 が弱酸からアルカリにかけて 6 個の水酸基のうち 3 個が酸解離する 3 価のプロトン酸 H_3L として挙動することを示す. また, CALX-N6 は UO_2^{2+} と 4 種の 1 : 1 錯体を形成した. CALX-N6 - UO_2^{2+} 混合液の pH 滴定データから, これらの 1 : 1 錯体の全安定度定数 $\beta_{\text{mlh}} = [(\text{UO}_2)_m\text{L}_l\text{H}_h]/([\text{UO}_2]^m[\text{L}]^l[\text{H}]^h)$ の対数値 $\log\beta_{\text{mlh}}$ は **111**(UO_2LH) に対して 17.3, **110**(UO_2L^-) に対して 12.1, **11-1**($\text{UO}_2\text{LH}_{-1}^{2-}$) に対して 7.27, **11-2**($\text{UO}_2\text{LH}_{-2}^{3-}$) に対して 1.08 であった. これらの CALX-N6 の酸解離挙動及び UO_2^{2+} との錯形成挙動は超ウラン試薬である水溶性のカリックス[6]アレーン-*p*-スルホン酸 (CALX-S6) の場合とほぼ同様である.