不飽和ケトステロイドの硫酸中の NMR スペクトル*

高木 英利, 国領みゆき, 三浦 敏明[®], 木村 道也**

(1980 年 9 月 18 日受理)

4-エン-3-オン, 4,6-ジエン-3-オン, 4,6,8(14)-トリエン-3-オン構造を有する 3 種のアンドロスタン系不飽和ケトステロイドの硫酸中の挙動を吸収スペクトル法, NMR スペクトル法によって検討した。

その結果, 上記 3 種の不飽和ケトステロイドは, 80 % 硫酸中ではそれぞれ hydroxyalkenyl cation (VI, $\lambda_{\max}=294$ nm), hydroxyalkadienyl cation (VII, $\lambda_{\max}=360$ nm), 及び hydroxyalkatrienyl cation (VIIIa, VIIIb, $\lambda_{\max}=484$ nm) として存在することが明らかとなった。又, VIIIa, VIIIb は VI, VII と異なり, 80 % 重硫酸中でビニルプロトンの重水素交換が進行すること, 及び, VIIIa においてのみ, 80 % 以上の濃度の硫酸中で脱共役反応が進行することを示し, これらの cation の反応性の差と不飽和ケトステロイドの pK_{BH^+} の間に良い対応関係があることを明らかにした。

1 緒 言

ステロイドの強酸による発色・発けい光反応には多種多様のものが知られており, ステロイド化合物の比色, けい光分析に応用されてきた。著者らは, これまでエストロゲン¹⁾ 及びテストステロン(I)^{2)~4)} の強酸による発色・発けい光反応機構について検討し, 発色・発けい光体のうちの幾つかは carbocation であることを明らかにした。近年 Olah ら⁵⁾ により, 有機化合物の強酸中の挙動や carbocation の性質がしだいに明らかにされてきたが, ステロイドの carbocation の性質についてはあまり知られていない。^{6)~10)} 著者らは, テストステロンやコルチコステロイドなどの不飽和ケトステロイドの強酸による発色・発けい光反応機構を解析するうえでの基礎的知見を得ることを目的に, 数種の不飽和ケトステロイドの硫酸中の挙動について検討を加えたので報告する。

2 実 験

2.1 不飽和ケトステロイドの合成

アンドロスト-4-エン-3-オン(II) は Djerassi らの方

法¹¹⁾, 17, 17-ジメチル-18-ノルアンドロスタ-4, 6, 8(14)-トリエン-3-オン(IVb) は Sadée らの方法⁸⁾ によって合成した。

2.1.1 アンドロスタ-4, 6-ジエン-3-オン(III) の合成 II 340 mg, クロラニル 540 mg, 酢酸 0.5 ml を *t*-ブタノールに溶解し 1.5 時間加熱還流後, 反応液をろ過する。ろ液を減圧乾固した後, ベンゼンで残さを溶解し, ベンゼン層を 0.5 N 水酸化ナトリウム, 水で順次洗浄する。次いで, ベンゼン層を乾燥後溶媒を留去すると粗結晶が得られた。この粗結晶をアセトンより再結晶し, 無色板状晶の III を 60 % の収率で得た。mp (138.5~139.5)°C 元素分析値: C₁₉H₂₆O としての計算値, C 84.12, H 9.65; 実測値, C 84.39, H 9.69 $\lambda_{\max}^{EtOH}=283$ nm ($\epsilon=25600$)。

2.1.2 17 β -メチル-18-ノルアンドロスタ-4, 6, 8(14)-トリエン-3-オン(IVa) テストステロン(I) をクロラニルで脱水素して得た 17 β -ヒドロキシアンドロスタ-4, 6-ジエン-3-オン {mp (210~211)°C} 約 170 mg を 97 % 硫酸 2 ml に溶解し, 氷冷下, 95 % エタノール 4 ml を徐々に加えた後 20 分間放置する。この反応液を多量の水に注ぎ, エーテルで抽出後, エーテル層を水洗, 乾燥, 乾固する。得られた残さを薄層クロマトグラフィーで分離精製し, 無色油状物質を得たが結晶化には成功していない。元素分析値: C₁₉H₂₄O としての計算値, C 85.02, H 9.01; 実測値, C 85.12, H 8.95 $\lambda_{\max}^{EtOH}$

* 強酸によるステロイド化合物の発色反応(第 12 報)。前報は T. Miura, H. Takagi, M. Kimura: *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 783 (1979)

** 北海道大学薬学部: 北海道札幌市北区北 12 条西 6 丁目

$\lambda = 351 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25500$).

2.2 試薬及び装置

濃硫酸は和光純薬製精密分析用 {97.2% (w/w)} を用い、又、これを精製水と適当な割合で混和して各種濃度 {%(w/w)} の硫酸を調製使用した。重硫酸はメルク社製 {97% (w/w) D_2SO_4 } を用い重水 (D_2O) と混和して各種濃度のものを調製した。吸収スペクトルの測定には島津製 UV-220 自記分光光度計を、NMR スペクトルの測定には日立製 R20B 型 60 Mc 核磁気共鳴装置を使用した。

2.3 操作

2.3.1 硫酸溶液の NMR スペクトルの測定

約 40 mg のステロイドに硫酸 (97%, 80%, 60% H_2SO_4 , 80%, 60% D_2SO_4) 0.5 ml を加え、よくかくはんして均一溶液とした後、標準物質として、30% テトラメチルシラン (TMS) の四塩化炭素溶液を封じた毛细管を試料管にそう入して 35°C で測定した。このように TMS を外部基準として用いた場合は、内部基準として用いる場合に比較し、TMS シグナルは 0.16 ppm 低磁場シフトすることをクロロホルム溶液を用いて確認した。又、NMR 測定後反応液を常法処理すると、いずれの場合も原料が定量的に回収されることを、薄層クロマトグラフィー、NMR により確認した。

2.3.2 pK_{BH^+} の測定 不飽和ケトステロイドの 2, 2, 4-トリメチルペンタン溶液 $\{(3\sim 6) \times 10^{-5} \text{ M}\}$ に同量の各種濃度の硫酸を加え、30 秒間かくはん後、それぞれの極大吸収波長 (II: 231 nm, III: 272 nm, IVb: 328 nm) における 2, 2, 4-トリメチルペンタン層の吸光度を測定した。見掛けのモル吸光係数を硫酸の H_0 に対してプロットしたのが Fig. 4 である。Fig. 4 から、半量のケトステロイドがプロトン化されずに 2, 2, 4-トリメチルペンタン層に存在しているときの硫酸の H_0 を pK_{BH^+} とした。

3 結果及び考察

3.1 不飽和ケトステロイドの硫酸中の吸収スペクトルと NMR スペクトル

Smith ら¹²⁾は各種不飽和ケトステロイドの濃硫酸溶液の吸収スペクトルを測定し、その極大吸収波長から次の 3 群に分類している。

- (1) α, β -不飽和ケトステロイド: (275~299) nm
- (2) $\alpha, \beta; \alpha', \beta'$ -不飽和ケトステロイド: (295~318) nm
- (3) $\alpha, \beta; \gamma, \delta$ -不飽和ケトステロイド: (336~365)

nm

しかし、彼らを用いた不飽和ケトステロイドの多くは分子内に不飽和ケト基以外の官能基も有しており、その官能基と硫酸との反応が吸収スペクトルにも影響することになる^{3) 4) 6) ~ 10) 12)}。従って本実験では、分子内に不飽和ケト基以外の官能基を含まないステロイドとして、アンドロスト-4-エン-3-オン(II), アンドロスタ-4, 6-ジエン-3-オン(III), 17 β -メチル-18-ノルアンドロスタ-4, 6, 8(14)-トリエン-3-オン(IVa) 及び 17, 17-ジメチル-18-ノルアンドロスタ-4, 6, 8(14)-トリエン-3-オン(IVb) を用いた。

Fig. 1 Unsaturated ketosteroid and hydroxyalkenyl cation

II, III 及び IVb を 80% 硫酸に溶解すると、それぞれ 294 nm ($\epsilon = 14100$), 360 nm ($\epsilon = 32500$), 484 nm ($\epsilon = 39500$) に極大吸収を示し、その吸収強度は室温では長時間安定であった (Fig. 2)。 α, β -不飽和ケトンは、強酸中では、カルボニル酸素原子がプロトン化され、V のような共鳴混成体で表される hydroxyalkenyl cation として存在することが、 ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルの測定により明らかにされている^{13~15)}。一般に hydroxyalkenyl cation は約 290 nm に極大吸収を示し¹⁴⁾、4-エン-3-オン構造を有する不飽和ケトステロイドの硫酸溶液も同様な極大吸収を示す^{7) 12)}。II の 80% 硫酸溶液の NMR データを Table 1 に示した。その化学シフト値は硫酸濃度により多少の違いはあるが³⁾ Deno らの結果¹³⁾に良く一致しており、294 nm の吸収は hydroxyalkenyl cation (VI) によるものであることが分かる。

Fig. 3, a には III の 80% 硫酸溶液の NMR スペクトルを示した。C-6, 7 位のビニルプロトンシグナルは、重クロロホルム中では等価なシングレットシグナル

Fig. 2 Absorption spectra of unsaturated ketosteroids in 80 % sulfuric acid
(30~75) μ g of unsaturated ketosteroids (II, III and IVb) was dissolved into 5 ml of 80 % H_2SO_4 .

Fig. 3 NMR spectra of unsaturated ketosteroids in 80 % sulfuric acid

40 mg of unsaturated ketosteroids (III and IVb) in 0.5 ml 80 % H_2SO_4 , 35 °C, with use of 30 % TMS in CCl_4 as an external reference; a) III; b) IVb

として観測されるのに対し (Table 1), 80 % 硫酸中ではいずれも低磁場シフトし, それぞれ非等価なダブルットシグナルとして観測された. 特に, C-7 位のビニルプロトンシグナルの低磁場シフトの度合いが大きいことは, III が 80 % 硫酸中で hydroxyalkadienyl cation (VII) として存在していることを示している.

IVb の 80 % 硫酸溶液の NMR スペクトル (Fig. 3, b) では, hydroxyalkatrienyl cation (VIIIb) の生成に伴い, C-7 位のビニルプロトンシグナルは更に低磁場に観測される. 又, C-17 位の α - 及び β -メチルプロトンは非等価となり, 0.90 ppm 及び 1.34 ppm にシグナルが現れる. IVa の 60 % 重硫酸中の NMR データ (Table 1) との比較から, 0.90 ppm のシグナルは α -メチルに, 1.34 ppm のシグナルは β -メチルに帰属された. VIIIa, VIIIb はテストステロン⁴⁾ やその誘導体⁸⁾ の硫酸による反応で生成する発色・発けい光体の一つであり, 484 nm の極大吸収を示すことは既に知られてい

Table 1 NMR data of unsaturated ketosteroids in sulfuric acid and CDCl_3

Compound	In H_2SO_4	In CDCl_3
II	18- CH_3 a) 1.03 ppm	0.76 ppm
	19- CH_3 1.55	1.20
	C-4-H 6.88	5.77
III	18- CH_3 a) 1.05	0.80
	19- CH_3 1.46	1.12
	C-4-H 6.68	5.67
	C-6-H 6.82, d, ($J=9$ Hz)	6.13
	C-7-H 7.47, d, ($J=9$ Hz)	6.13
IVa	19- CH_3 b) 1.20	1.00
	17 β - CH_3 1.20	1.05
	C-4-H 6.59	5.76
	C-6-H 6.68, d, ($J=8$ Hz)	6.03, d, ($J=9$ Hz)
	C-7-H 7.74, d, ($J=8$ Hz)	6.63, d, ($J=9$ Hz)
IVb	19- CH_3 c) 1.51	
	17- CH_3 3.11	
	C-4-H 6.88	
	17 α - CH_3 a) 0.90	0.67
	19- CH_3 1.25	0.99
	17 β - CH_3 1.34	1.09
	C-4-H 6.62	5.72
	C-6-H 6.72, d, ($J=8$ Hz)	6.00, d, ($J=9$ Hz)
	C-7-H 7.85, d, ($J=8$ Hz)	6.60, d, ($J=9$ Hz)

a) In 80 % H_2SO_4 ; b) In 60 % D_2SO_4 ; c) In 97 % H_2SO_4

たが, 今回はじめて, その NMR スペクトルの測定に成功し, その構造を確認することができた.

以上 3 種の不飽和ケトステロイドの 80 % 硫酸溶液並びに重クロロホルム溶液の NMR データをまとめて Table 1 に示した. いずれの場合も各シグナルは, 重クロロホルム中に比べ, 80 % 硫酸中では低磁場シフトしており, 特にビニルプロトンシグナルは正電荷の影響により著しく低磁場シフトしている. プロトンの化学シフト値は種々の因子に影響され, 電子密度と直接対応はしないが, VI, VII, VIIIb と共役系が延長するに伴い C-4 位のビニルプロトンの低磁場シフトの度合いが減少するのは, この順に正電荷の非局在化の程度が増すためと考えられる.

3.2 不飽和ケトステロイドの pK_{BH^+} と水素交換

不飽和ケトステロイドを塩基 (B) として考えた場合, プロトン化によって生成する cation (VI, VII, VIIIb) の安定性や正電荷の非局在化の程度の指標になるものの一つに pK_{BH^+} がある. Smoczkiwicz⁷⁾ は 4-エン-3-オン構造を有する 13 種のステロイド化合物の pK_{BH^+} を各種の吸収スペクトル法によって測定し, -4.0~-4.5 の値を得ている. 著者らも次式に従い, 吸収スペクトル法によって, cation (VI, VII, VIIIb) の pK_{BH^+} の測定を試みた.

$$H_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} + [\text{C}_B]/[\text{C}_{\text{BH}^+}]$$

ただし, ケトンは真のハメット塩基ではないので¹⁶⁾, 得られた値からは相対的な評価ができるにすぎない.

Fig. 4 は不飽和ケステロイドの 2,2,4-トリメチルペンタン溶液を同量の硫酸と振とうし, 2,2,4-トリメチルペンタン層の見掛けのモル吸光係数を硫酸の $H_0^{17)}$ に対してプロットしたものである。この方法から求めた II, III, IVb の pK_{BH^+} はそれぞれ, $-5.4, -4.8, -4.3$ となり, 共役系の延長に伴い pK_{BH^+} が増大する傾向にあることが分かる。このような pK_{BH^+} の差に対応して, cation の反応性にも差が認められるかどうかを検討するため, cation のビニルプロトン交換反応について調べた。IVb を 80 % 重硫酸に溶解して, その溶液の NMR スペクトルを経時的に測定したところ (Fig. 5), 時間経過に伴って VIIIb のビニルプロトンシグナルは非位置特異的に消失し, 90 分後には, 約半数のビニルプ

Fig. 4 pK_{BH^+} of unsaturated ketosteroids
 ϵ' : Apparent molar extinction coefficient

Fig. 5 Hydrogen-deuterium exchange of hydroxyalkatrienyl cation (VIIIb)

40 mg of IVb in 0.5 ml 80 % D_2SO_4 , 35 °C, with use of 30 % TMS in CCl_4 as an external reference; a) 10 min; b) 90 min

ロトンが重水素で置換された。又 4 時間後に反応液から回収した IVb では, そのビニルプロトンはすべて重水素交換されていることが NMR スペクトルから確認できた。一方, II 及び III についても同様に検討したが, 80 % 重硫酸中での重水素交換は認められず, 又, 97 % 重硫酸中でも認められなかった。

3.3 hydroxyalkatrienyl cation(VIIIa) の脱共役反応

前述したように, VIIIb は 80 % 硫酸中では安定である。一方, C-17 位が 3 級炭素である IVa を 80 % 硫酸に溶解すると, 同様に VIIIa が生成するが, VIIIa はこの酸濃度では不安定で徐々に 300 nm の吸収を有する化学種へと変化した (Fig. 6)。IVa を 60 % 硫酸に溶解すると, 生成した VIIIa は安定であるが, 97 % 硫酸に溶解すると, 逆に, 300 nm の吸収しか認められなかった。又, IVa の 97 % 硫酸溶液を水で希釈して硫酸濃度を 60 % までに低下すると VIIIa の吸収が出現した (Fig. 7)。テストステロン(I) を 97 % 硫酸に溶解すると 300 nm の吸収を示す dication(IX) が生成することは既に明らかにしているが³⁾, IVa の 97 % 硫酸による反応でも同様に dication(IX) が生成していることが NMR スペクトル (Table 1) の測定から確認できた。従って, VIIIa はその共役塩基 (IVa) との平衡で存在するのみではなく, 媒質の酸強度によっては, dication(IX) との間で相互に変換することが明らかになった。しかしながら, VI や VII は 97 % 硫酸中でも安定で, VIIIa で観察されたような脱共役反応は認められなかった。

VIIIa に比較し, 相対的に pK_{BH^+} の大きな VI や VII では脱共役反応やビニルプロトンの水素交換反応が進行しないこと, VIIIa の脱共役反応が 80 % 以上の高

Fig. 6 Absorption spectra of IVa in 80 % sulfuric acid

24 μ g of IVa was dissolved into 5 ml of 80 % H_2SO_4 .
 — 4 min, --- 7 min, ··· 10 min

Fig. 7 Isomerization of hydroxyalkatrienyl cation (VIIIa)

25 μ g of IVa was dissolved into 5 ml of 60 % (—) and 97 % H₂SO₄ (---) respectively. 5 ml of H₂O (— · —) was added into the 5 ml of 97 % H₂SO₄ solution of IVa

濃度硫酸中で進行しやすくなることを考え合わせると、この脱共役反応は、VIIIa が酸強度の高い高濃度硫酸中で更にプロトン化されて生成する dication(X) を経由して起こるものと思われる。80 % 硫酸中では、VIIIb が安定であるのに対し、VIIIa で脱共役反応が進行するのは、脱共役の結果、安定な cyclopentenyl cation 構造を有する dication(IX) に変化するためと考えられる。VIIIb も更に高濃度な硫酸中では同様に不安定となり、その吸収強度が徐々に減少する。又、VI や VII の脱共役反応が 97 % 硫酸中でも進行しないのは、その酸強度が VI や VII が更にプロトン化されるほど十分高くないためと考えられる。事実、Jacquesy ら¹⁸⁾ は濃硫酸よりもはるかに高い酸強度を有する超強酸 (HF-SbF₅) 中で、アンドロスタ-4,6-ジエン-3,17-ジオン (XI) の脱共役反応が進行することを見いだしている。

4 結 語

テストステロンやコルチコステロイドなどの不飽和ケトステロイドと強酸との反応に関する基礎的な知見を得るため、4-エン-3-オン、4,6-ジエン-3-オン及び 4,6,8 (14)-トリエン-3-オン構造を有する 3 種のアンドロスタン系ステロイドの硫酸中の挙動を検討した。その結果、それぞれ、硫酸中で hydroxyalkenyl cation(VI), hydroxyalkadienyl cation(VII), 及び hydroxyalkatrienyl cation(VIIIa, VIIIb) に変化することを明らかにした。これらの cation はそれぞれ、294 nm, 360 nm, 484 nm に極大吸収を示し、その pK_{BH^+} は共役系の延長に伴い増大した。又、ビニルプロトンの交換反応や脱共役反応などの cation の反応性と pK_{BH^+} との関連を明らかにし、発色・発けい光体であるステロイド

の carbocation の安定性や反応性を解析するうえで、cation の pK_{BH^+} と反応溶媒の酸強度が重要な因子であることを確認した。

(1980 年 7 月, 日本化学会・日本分析化学会両北海道支部夏期研究発表会において一部発表)

文 献

- 1) M. Kimura, M. Kawata, K. Akiyama, K. Harita, T. Miura : *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1720, 1741 (1973). M. Kimura, K. Akiyama, T. Miura : *ibid.*, **22**, 643 (1974). M. Kimura, T. Miura : *ibid.*, **24**, 181 (1976). T. Miura, M. Kimura : *ibid.*, **25**, 1042 (1977). T. Miura, M. Kimura : *ibid.*, **26**, 171 (1978).
- 2) M. Kimura, K. Harita : *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1205, 1235, 1261 (1973).
- 3) T. Miura, H. Takagi, K. Harita, M. Kimura : *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 452 (1979).
- 4) T. Miura, H. Takagi, M. Kimura : *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 783 (1979).
- 5) "Carbonium Ions", Vol. 1~5, Edited by G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, (1968~1976), (Wiley Interscience, New York).
- 6) A. R. Butler, H. A. Jones : *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 963 (1976).
- 7) A. M. Smockiewicz : *Steroids*, **12**, 391 (1968).
- 8) W. Sadee, S. Riegelman, L. F. Johnson : *Steroids*, **17**, 595 (1971).
- 9) G. Toth, A. Szabo, D. Mullur, G. Snatzke : *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 165 (1978).
- 10) 朝日 豊, 大西まり子, 中島信行 : 分化, **28**, 540 (1979).
- 11) R. H. Shapiro, C. Djerassi : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2825 (1964).
- 12) L. L. Smith : *Steroids*, **1**, 544, 570 (1963).
- 13) N. C. Deno, H. G. Richey, Jr., N. Fridman, J. D. Hodge, J. J. Houser, C. U. Pittman, Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2991 (1963).
- 14) G. A. Olah, C. U. Pittman, Jr., R. Waack, M. Doran : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1488 (1966).
- 15) G. A. Olah, H. Halpern, Y. K. Mo, G. Liang : *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3554 (1972).
- 16) C. C. Grieg, C. D. Johnson : *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6354 (1968).
- 17) M. J. Jorgenson, D. R. Hartter : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 878 (1963).
- 18) R. Jacquesy, H. L. Ung : *Tetrahedron*, **32**, 1375 (1976).

☆

NMR spectra of unsaturated ketosteroids in sulfuric acid. Hidetoshi TAKAGI, Miyuki KOKURYO, Toshiaki MIURA and Michiya KIMURA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, Nishi-6-chome, Kita-12-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Steroidal carbocations have been demonstrated to be chromophore and/or fluorophore in the reactions of steroids such as estrogens and testosterone with strong acids. In this report, the behavior of unsaturated ketosteroids in sulfuric acid was investigated in

order to elucidate the mechanism of the reaction of a strong acid with testosterone and corticosteroids, which have α, β -unsaturated carbonyl function. Dissolution of androst-4-en-3-one(I), androsta-4,6-dien-3-one(II) or 17,17-dimethyl-18-norandrost-4,6,8(14)-trien-3-one(IIIb) into 80 % H_2SO_4 gave rise to a maximum absorption at 294 nm, 360 nm and 484 nm respectively. Measurement of NMR spectra of the solutions confirmed that these absorptions were due to hydroxyalkenyl cation(IV), hydroxyalkadienyl cation(V) and hydroxyalkatrienyl cation(VIb) formed from the corresponding unsaturated ketosteroids in 80 % H_2SO_4 by protonation of the oxygen atom of carbonyl function. The apparent pK_{BH^+} of these cations had a tendency to increase with extension of the conjugate system. Hydrogen-deuterium exchange of vinyl protons of VIb was observed in 80 % D_2SO_4 . On the other hand, the vinyl protons of IV and V did not

exchange even in 97 % D_2SO_4 . Although hydroxyalkatrienyl cation(VIa) was also produced from 17 β -methyl-18-norandrost-4,6,8(14)-trien-3-one(IIIa) in 80 % H_2SO_4 , the cation(VIa) was unstable in the acid and deconjugation of hydroxyalkatrienyl cation moiety of VIa was gradually induced. These differences in the reactivity of the cations were intimately correlated with the order of their apparent pK_{BH^+} values.

(Received Sept. 18, 1980)

Keyword phrases

NMR spectra of steroidal carbocation; pK_{BH^+} of unsaturated ketosteroids; hydroxyalkenyl cation; hydroxyalkadienyl cation; deconjugation of hydroxyalkatrienyl cation.

エチレンジアミン四酢酸-銅(II) 錯体の金属置換反応による ガリウム(III) の吸光光度定量

野崎 亨[®], 坂本 政臣^{*}

(1980 年 8 月 1 日受理)

pH 2.65 における銅(II)-EDTA 錯体とガリウム(III) との金属置換反応に伴う吸光度の経時変化を測定して、(0.17~3.5) $\mu g/ml$ のガリウム(III) の定量を行った。ビスマス(III)、インジウム(III)、鉄(III)、水銀(II) の反応は、ガリウム(III) より先に完結し、ニッケル(II) 及びアルミニウム(III) の反応速度はガリウム(III) より小さい。鉛(II)、カドミウム(II)、コバルト(II)、亜鉛(II) は速く平衡に達し、マンガン(II)、ベリリウム(II) 及びマグネシウム(II) はほとんど反応せず、これら金属のそれぞれ一定量の共存が許容でき、選択性が良い。応用例として、ボーキサイト中のガリウムの定量を行った。

1 緒 言

ガリウム(III) の吸光光度定量法には、感度が非常に良いものが知られているが¹⁾²⁾、いずれも選択性が悪く、抽出分離の前処理が必要である。又、ガリウム(III) のエリオクロムブルーブラック R 錯体とエチレンジアミン四酢酸(EDTA) との配位子置換反応によるガリウム(III) の吸光光度定量の報告が見られるが、その選択性については十分検討されていない³⁾。著者らは先に、エチレンジアミンビス(2-アミノエチルエーテル)-N, N, N', N'-四酢酸の鉛(II) 錯体と銅(II) との金

属置換反応完結後の吸光度測定により、銅(II) 定量の選択性が良くなることを報告した⁴⁾。今回は、銅(II)-EDTA 錯体とガリウム(III) との金属置換反応に伴う吸光度の経時変化の測定により、ガリウム(III) の吸光光度定量を行った結果、定量下限は 0.17 $\mu g/ml$ であるが、選択性が良く、ボーキサイト中のガリウムの定量に応用できることが分かった。

2 実 験

2.1 試 薬

金属の標準溶液：試薬特級の金属硝酸塩を過塩素酸塩に変え、一定量の過塩素酸を含む蒸留水に溶解し、

* 愛媛大学工学部：愛媛県松山市文京町 3-1