総合論文*

発色団を有するポリチアザアルカン誘導体を用いる金属
イオンのセンシングと分離

石川 淳一**, 坂本 英文[®]***, 和田 弘子**, 小友 允**

Metal ion sensing and separation using chromogenic
polythiazaalkane derivatives

Junichi ISHIKAWA **, Hidefumi SAKAMOTO ***, Hiroko WADA and Makoto OTOMO **

**Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-0061

***Department of Applied Chemistry, Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, 930, Sakaedani, Wakayama 640-8510

(Received 24 June 1998, Accepted 11 August 1998)

Acyclic and cyclic dithiaza- and tetrathiazaalkane derivatives bearing the 6-trifluoromethyl-2,4-dinitrophenylhydrazono moiety as a chromogenic group on the nitrogen atom of the alkanes were synthesized and studied as complexing chromogenic reagents for a particular metal ion. In order to evaluate the metal ion recognition properties of these compounds, the following behaviors were examined: proton dissociation, metal ion complexation, metal ion extraction, and metal ion transport through a liquid membrane containing the compound. First, all of the hydrazone derivatives exhibited a similar proton dissociation constants and a silver ion selective complexation behavior in a 1,4-dioxane-water solution. The blue shifts of the absorption spectra were caused by complexation of the hydrazone derivatives with silver ion. The complexing ability is mainly dependent on the number of sulfur atoms in the molecule. Secondly, tetrathiazaalkane hydrazone derivatives exhibited high selectivity for silver ion in the solvent extraction of some heavy metal ions. Drastic red shifts of the absorption spectra of the organic phase were observed in the extraction of silver ion with tetrathiazaalkane hydrazone derivatives. Acyclic tetrathiazaalkane hydrazone derivative extracted silver ion most efficiently. Thirdly, tetrathiazaalkane hydrazone derivatives exhibited effective uphill silver ion transport ability. Especially, a rapid and selective transport of silver ion was observed for an acyclic tetrathiazaalkane analog through liquid membranes.

Keywords : chromoionophore; polythiazaalkane; silver ion; complexation; solvent extraction; liquid membrane transport.

* 中部支部創立 40 周年記念

** 名古屋工業大学工学部応用化学科: 466-8555 愛知県名古屋市中区御器所町

*** 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

1 緒 言

多種類の金属イオン中から特定の金属イオンを分離・定量するイオノホアの開発は分析化学の分野のみならず

生化学や環境化学の分野においても重要な課題の一つである。これまで特定のアルカリ金属イオンを認識するイオノホアとしてクラウンエーテル^{1)~3)}が知られている。このクラウンエーテルは金属イオンと相互作用する際、酸素原子と金属イオンとの親和力の程度とともに、クラウンエーテルの空孔径と金属イオン径とのフィッティングの程度が金属イオン錯形成能に大きく影響する^{4)~6)}。一方、環内のドナー原子として窒素原子を有するアザクラウンエーテルや硫黄原子を有するチアクラウンエーテルの金属イオン錯形成能は、そのドナー原子と高い親和力を示す遷移金属イオンに移行する^{4)~8)}。しかし、同一分子内にドナー原子として硫黄原子と窒素原子を持つイオノホアの研究は、今までにない錯形成挙動が予測されるにもかかわらず、ほとんど行われていない。

一方、このようなイオノホアに発色団を導入することで、イオノホアと金属イオンとの相互作用の程度を分光光度法により評価することが可能となる。特にプロトン解離性の発色団を導入した場合、溶媒抽出実験の際に陰イオンを用いることなく、相互作用し得る金属イオンを有機相へ抽出できるばかりでなく、有機相中のスペクトル変化による金属イオンの定量^{9)~11)}や、この化合物をキャリアーとした液膜輸送による金属イオン分離¹²⁾が期待される。

そこで本研究では新規な機能性を備えた比色試薬の開発を目指して、ドナー原子として硫黄原子と窒素原子を含む環状及び非環状のポリチアアザアルカン誘導体に、プロトン解離型発色団である2,4-ジニトロ-6-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾン部を導入した誘導体 (Fig. 1) を合成した。そしてこれらヒドラゾン誘導体を用いて、(1) ジオキサン-水混合溶液中における酸解離及び金属イオン錯形成挙動；(2) 液液抽出系における金属イオンの溶媒抽出挙動；(3) バルク液体膜系における金属イオンのプロトン駆動型液膜輸送、について検討した。

2 実 験

2.1 ヒドラゾン誘導体の合成

本研究で使用しヒドラゾン誘導体は、第一に *N,N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンを原料として、これをハロゲン化及びトリシル化した後にそれぞれ対応するチオール誘導体と反応させて無置換の *N*-フェニルポリチアアザアルカン誘導体を得た¹³⁾。そしてこれをホルミル化した後に、2,4-ジニトロ-6-トリフルオロメチルフェニルヒドラジンと反応させてヒドラゾン誘導体を得た¹⁴⁾。

Fig. 1 Structure formulas of polythiazaalkane hydrazone derivatives

2.2 測定操作

2.2.1 ヒドラゾン誘導体の酸解離と金属イオン錯形成特性 一連のヒドラゾン誘導体は水に溶解しないため、ヒドラゾン誘導体 1, 3, 4 とヒドラゾン誘導体 2 に対し、それぞれジオキサン 48(v/v)% と 60(v/v)% 水溶液を使用した。いずれの場合も試薬濃度は 2×10^{-5} M とした。硝酸、グッドバッファー、水酸化カリウムにより pH を、そして硝酸カリウムによりイオン強度を 0.2 に調製した。ヒドラゾン誘導体の酸解離平衡を検討する場合、各々の pH における水溶液の吸収スペクトルを測定し、pH 変化に対する吸光度変化から直接探索法により酸解離定数を算出した。一連のヒドラゾン誘導体の金属イオン錯形成平衡を検討する場合、pH を一定にした水溶液の各金属イオンについて吸収スペクトルを測定し、金属イオン濃度変化に対する吸光度変化から直接探索法により安定度定数を算出した。

2.2.2 ヒドラゾン誘導体の金属イオン抽出挙動

ヒドラゾン誘導体の金属イオン溶媒抽出を検討する場合、水相は硫酸、グッドバッファー、水酸化カリウムにより pH を、硫酸カリウムによりイオン強度を 0.2 に調製した水溶液 12 ml、有機相はヒドラゾン誘導体を含む 1,2-ジクロロエタン溶液 12 ml を使用した。これらを 50 ml 遠沈管中で 25℃ で 1 時間振り混ぜ、静置した後に有機相中の吸光度を測定した。又、必要に応じて水相の金属イオン濃度を原子吸光法により測定した。ヒドラゾン誘導体の金属イオン選択性を検討する場合、金属イオン

1×10^{-3} M を含み, pH を 6 に調整した水相と, ヒドラゾン誘導体 2×10^{-5} M を含む有機相を使用した金属イオン過剰の条件と, 金属イオン 1×10^{-5} M を含み, pH を 6 に調整した水相と, ヒドラゾン誘導体 1×10^{-4} M を含む有機相を使用した試薬濃度過剰の条件の 2 種類を行った. ヒドラゾン誘導体の銀イオン抽出平衡を検討する場合, 銀イオンと試薬の濃度を一定にし, 各 pH に対する水溶液の吸収スペクトルを測定し, pH 変化に対する吸光度変化から直接探索法により抽出定数を算出した.

2・2・3 ヒドラゾン誘導体による銀イオンのプロトン駆動型液膜輸送 液膜輸送装置は直径 3 cm, 高さ 12 cm の植物培養試験管のガラス容器の底面から高さ 1 cm のところに合わせて, 直径 2 cm のパイレックスガラス管を支持させた二重構造のセルを用いた¹⁵⁾. 底部には液膜相として 2.5×10^{-4} M のヒドラゾン誘導体を含む 1,2-ジクロロエタン溶液 15 ml, ガラス管の内側に供給相, ガラス管の外側に受容相をそれぞれ 15 ml ずつ入れた. そして底部の液膜相のみを長さ 2.5 cm のかくはん子で 200 rpm でかくはんした. 銀イオン液膜輸送実験は, 供給相の銀イオン濃度がキャリア濃度と等濃度である 2.5×10^{-4} M の場合とキャリア濃度より過剰である 5×10^{-3} M の場合について行った.

3 結果と考察

3・1 ヒドラゾン誘導体の酸解離及び金属イオン錯形成挙動¹⁴⁾

本研究で合成したヒドラゾン誘導体の基礎的特性を調べるために, ジオキサン-水混合溶液系におけるヒドラゾン誘導体の酸解離挙動と金属イオン錯形成挙動について検討した.

3・1・1 ヒドラゾン誘導体の酸解離平衡 一連のヒドラゾン誘導体のイミノ基水素の酸解離特性について検討した. Fig. 2 にヒドラゾン誘導体 3 の pH 変化に対する吸収スペクトル変化を示す. 440 nm 付近に吸収極大

を持つプロトン非解離の試薬の吸収スペクトルは, pH の増加によるイミノ基窒素のプロトン解離に伴って 520 nm 付近に吸収スペクトルが長波長シフトすることを認めた. この吸光度変化の pH 依存性から酸解離定数を算出した. それぞれのヒドラゾン誘導体の酸解離定数とその吸収特性を Table 1 に示す. この表から酸解離定数の値と吸収特性は化合物間で大きな違いは見られないことが分かる. このことから, 一連のヒドラゾン誘導体の分光学的特性と酸解離特性は錯形成部であるポリチアザアルカン部分の長さや立体構造に依存しないことを認めた.

3・1・2 金属イオン錯形成挙動 次にヒドラゾン誘導体が酸解離しない pH 領域で, ヒドラゾン誘導体を中性配位子として使用した場合の数種の金属イオンとの錯形成挙動について検討した. ヒドラゾン誘導体 3 の銀イオン添加による吸収スペクトル変化を Fig. 3 に示す. これから, 添加した銀イオン濃度の増加とともに 440

Fig. 2 pH-dependent spectral change of hydrazone 3 in 1,4-dioxane-water (48/52 (v/v) %) [ligand] = 2×10^{-5} M; pH = a) 4.36, b) 6.98, c) 7.82, d) 8.44, e) 9.23

Table 1 Proton dissociation constants(K_a) and molar absorptivities(ϵ)^{a)} of hydrazone derivatives in 1,4-dioxane-water solution

Compound	pK_a ^{b)}	$\epsilon_{HL}/10^4$ (at λ_{max}/nm)	$\epsilon_I/10^4$ (at λ_{max}/nm)
1 ^{c)}	8.03	2.66(446)	4.03(519)
2 ^{d)}	8.19	2.63(443)	3.95(517)
3 ^{c)}	8.05	2.52(441)	3.80(519)
4 ^{c)}	8.06	2.57(444)	3.83(517)

a) Errors for values of ϵ were less than $\pm 300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, b) $pK_a = -\log K_a$, errors for values of pK_a were within ± 0.02 , c) In 1,4-dioxane-water (48/52(v/v) %), d) In 1,4-dioxane-water (60/40(v/v) %).

nm 付近に吸収極大を持つ遊離の吸収スペクトルは、銀イオン錯形成に伴って吸収極大波長が 400 nm 付近に短波長シフトすることを認めた。このような吸収スペクトルの短波長シフトは金属イオンと錯形成する際に、錯化した金属イオンとポリチアザアルカン部分の窒素原子の非共有電子対とが相互作用することにより、発色団であるヒドラゾン部分の電子密度が低下するためと考えられる。例として、ヒドラゾン誘導体 **3** の酸解離及び銀イオン錯形成機構を Fig. 4 にまとめる。このような金属イオン錯形成に基づくスペクトル変化はドナー-アクセプター型の発色性イオノホアで見られる^{16)~20)}。添加した銀イオン濃度変化に対するヒドラゾン誘導体の吸光度変化を Fig. 5 に示す。この吸光度変化から金属イオン錯体の安定度定数を算出した。それぞれのヒドラゾン誘

Fig. 3 Silver ion-concentration dependent spectral change of hydrazone **3** in 1,4-dioxane-water (48/52 (v/v) %)

[ligand] = 2×10^{-5} M; [Silver ion] = a) 0, b) 0.5×10^{-5} , c) 1.0×10^{-5} , d) 1.5×10^{-5} , e) 2.0×10^{-5} , f) 2.5×10^{-5} M

導体の金属イオン安定度定数とその吸収特性を Table 2 に示す。又、Fig. 5 中には安定度定数から算出した計算曲線を併せて示している。この表から、いずれのヒドラゾン誘導体も銀イオンとはほぼ選択的に錯形成することが分かる。この銀イオン選択性はチアクラウンエーテル誘導体においても報告されている²²⁾²³⁾。これは錯形成部であるポリチアザアルカン部分の硫黄原子がソフトな塩基として働くためにソフトな酸であるクラス b に属する銀イオンと選択的に錯形成するものと考えられる。特に

Fig. 4 Postulated structures of hydrazone **3** for proton dissociation and silver ion complexation in 1,4-dioxane

Table 2 Stability constants (K_{MHL})^{a)} of complexes of dithiaza- and tetrathiazaalkane hydrazones, **1** ~ **4**, with heavy metal ions

Compound	Stability constant (log K_{MHL})						
	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Tl ⁺	Ag ⁺
1		— ^{b)}	— ^{b)}		— ^{b)}		4.6
2		— ^{b)}	— ^{b)}		— ^{b)}		4.8
3	0.5	3.3	— ^{b)}	— ^{b)}	— ^{b)}	— ^{b)}	> 7 ^{c)}
4		3.2	— ^{b)}		— ^{b)}		> 7 ^{c)}

a) Errors for values of log K_{MHL} were within ± 0.1 . b) The value of log K_{MHL} was less than 0.1. c) The value of K_{MHL} was more than that of determination limit.

ポリチアザアルカン部分に硫黄原子を4個有するヒドラゾン誘導体 **3** と **4** は, 添加した銀イオンに対して定量的に反応したため, その安定度定数を算出することができなかった. 又, 錯形成部に硫黄原子を2個有するヒドラゾン誘導体 **1**, **2** もその非環状・環状の基本構造の違いにかかわらず, 同程度の銀イオン選択性と錯形成能を示した. このように, 一連のヒドラゾン誘導体の銀イオン錯形成能はポリチアザアルカン部分の環状・非環状の構造的な要因よりはるその硫黄原子の数に依存することを見いだした. 又, Table 3 に銀イオン錯体 (AgHL^+) の酸解離定数 ($\text{AgHL}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AgL}$) と銀イオン錯体 (AgHL^+ , AgL) の吸収特性をまとめた. Table 1 との比較により, 特にヒドラゾン誘導体 **1**, **3**, **4** では銀イオン錯形成に基づくイミノ基水素の酸解離の促進と, HL と L^- に対するそれぞれ AgHL^+ と AgL の吸収極大

Fig. 5 Plots of molar absorptivity at maximum wavelength of free ligand vs- pC_{Ag} on the complexation of hydrazone derivative with silver ion in 1, 4-dioxane-water

1: (■); **2**: (●); **3**: (▲); **4**: (◆): Initial concentration: $[\text{ligand}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ pH 4

波長の短波長シフトが認められた. このことから錯化した銀イオンとポリチアザアルカン部分のアニリン窒素との相互作用によって, ヒドラゾン部分の π 電子共役が変化することが示唆される.

3・2 ヒドラゾン誘導体の金属イオン抽出挙動⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

ヒドラゾン誘導体をプロトン解離型イオノホアとして使用した場合の金属イオンの溶媒抽出について検討した.

3・2・1 種々の金属イオンの抽出能 第一にヒドラゾン誘導体による数種の金属イオン溶媒抽出実験について検討した. 金属イオン濃度過剰の条件でヒドラゾン誘導体 **3** を含む 1,2-ジクロロエタン溶液により種々の金属イオンの溶媒抽出を行った場合の有機相中の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す. この図から銀イオンの抽出の場合にその吸収スペクトルが著しく変化するが, ほかの金属イオンではほとんど変化しないことが判明した. 次に

Fig. 6 Absorption spectra of the organic phase in the extraction of some metal ions from aqueous phase with **3**

Table 3 The apparatus proton dissociation constants (K_a^*) and the spectral properties of silver ion complexes with hydrazone derivatives in 1, 4-dioxane-water solution

Compound	$\text{pK}_a^{*b)}$	$\epsilon_{\text{AgHL}}^a)/10^4(\text{at } \lambda_{\text{max}}/\text{nm})$	$\epsilon_{\text{AgL}}^a)/10^4(\text{at } \lambda_{\text{max}}/\text{nm})$
1 ^{c)}	7.64	2.53 (410)	4.00 (506)
2 ^{d)}	7.94	2.73 (428)	3.95 (508)
3 ^{c)}	7.64	2.57 (411)	3.77 (504)
4 ^{c)}	7.57	2.40 (402)	3.80 (501)

a) Errors for values of ϵ were less than $\pm 300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, b) $\text{pK}_a^* = -\log K_a^*$; $K_a^* = [\text{H}^+][\text{AgL}]/[\text{AgHL}^+]$; errors for values of pK_a^* were within ± 0.02 , c) In 1,4-dioxane-water (48/52(v/v)%), d) In 1,4-dioxane-water (60/40(v/v)%).

Table 4 Extraction of metal ions by hydrazone derivatives^{a)}

Metal ion	Classification of metal ion	Extraction, % ^{b)}			
		1	2	3	4
Mn ²⁺	ab	0	0	0	0
Co ²⁺	ab	0	0	0	0
Ni ²⁺	ab	0	0	0	0
Cu ²⁺	ab	0	0	2	4
Zn ²⁺	ab	0	0	1	2
Tl ⁺	ab	0	0	4	3
Cd ²⁺	b	0	0	0	0
Ag ⁺	b	0	0	84	30

a) Organic phase: [ligand] = 1.0×10^{-4} in 1,2-dichloroethane; Aqueous phase: [metal ion] = 2.0×10^{-5} M, pH = 6. b) Value were obtained from determination of the remaining metal ion concentration in the aqueous phase.

試薬濃度過剰の条件下で原子吸光法によって金属イオン溶媒抽出実験を行った場合の金属イオン抽出率の値を Table 4 に示す。一連のヒドラゾン誘導体のうち、4 個の硫黄原子を有するヒドラゾン誘導体 3, 4 は銀イオンを選択的に抽出し、ほかの金属イオンはほとんど抽出しなかった。一方、2 個の硫黄原子を有するヒドラゾン誘導体 1, 2 はどの金属イオンも抽出しない結果となった。前述のジオキサン-水混合溶液系における実験結果から、ヒドラゾン誘導体 3, 4 は銀イオンと選択的かつ定量的に錯形成するために、溶媒抽出系においてもまた銀イオンを選択的に抽出するものと考えられる。一方、ポリチアザアルカン部分に 2 個しか硫黄原子を持たないヒドラゾン誘導体 1, 2 ではその金属イオン錯形成能が低いために、結果としてどの金属イオンも抽出しないものと考えられる。

3・2・2 銀イオンの溶媒抽出 次にヒドラゾン誘導体による銀イオンの抽出挙動を詳細に検討した。ヒドラゾン誘導体 3 による銀イオンの溶媒抽出における水相の pH 変化と有機相中の吸収スペクトルとの関係を Fig. 7 に示す。遊離のヒドラゾン誘導体 3 は、440 nm 付近に吸収極大を持つが、pH の増加に伴う錯形成とともに吸収極大が 500 nm 付近に移動する。この現象は Fig. 8 に示すように、イミノ基水素と銀イオンとの交換により生じた中性錯体が、有機相へ抽出されることを示唆する。一連のヒドラゾン誘導体において、水相の pH 変化と錯体の吸収極大波長 (500 nm) におけるヒドラゾン誘導体の見掛けのモル吸光係数との関係を Fig. 9 にプロットした。これより、すべてのヒドラゾン誘導体のう

Fig. 7 pH dependent spectral change of hydrazone 3 on silver ion extraction

[ligand] = 1×10^{-5} M; [silver ion] = 2×10^{-4} M; pH = a) 3.58, b) 4.31, c) 5.13, d) 5.69, e) 6.08, f) 7.34

Fig. 8 Postulated structures of silver ion complex of hydrazone 3 extracted from aqueous phase into organic phase

ち、3 が最も低い pH から銀イオンを抽出し、4 がこれに次ぐ低い pH から抽出することが分かる。又、ヒドラゾン誘導体 1, 2 では錯形成部のポリチアザアルカン部分の低い錯形成能のためか、中性付近でも吸光度の変化が見られず、更に弱塩基性領域においては銀イオン共存下でヒドラゾン誘導体の分解と思われる吸光度の減少が見られた。次に、ヒドラゾン誘導体 3, 4 により抽出される銀イオン錯体の組成比を求めるために、試薬濃度変化に対する銀イオン分配比への影響について検討した。

Fig. 9 Plots of molar absorptivity of the organic phase at 500 nm vs pH of the aqueous phase on the extractions of silver ion with hydrazone derivatives

1; (■): 2; (●): 3; (▲): 4; (◆): Initial concentration: [ligand] = 1×10^{-5} M

溶媒抽出において錯体は一般に試薬のプロトンが1個解離して $\text{AgL}(\text{HL})_{m-1}$ の形で有機相へ抽出されと考えられる。すなわち、分子内イオン対を形成した錯体 AgL に対して $m-1$ 個の試薬がプロトン解離しない形で配位する場合を考慮する必要がある。この場合の銀イオン抽出平衡と抽出定数 K_{ex} 及び分配比 D は次のように表される。

$$\text{Ag}^+ + m(\text{HL})_{\text{o}} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{AgL}(\text{HL})_{m-1})_{\text{o}}$$

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}^+][\text{AgL}(\text{HL})_{m-1}]_{\text{o}}}{[\text{Ag}^+][\text{HL}]_{\text{o}}^m} \quad D_{\text{Ag}} = \frac{\Sigma[\text{AgL}(\text{HL})_{m-1}]_{\text{o}}}{[\text{Ag}^+] + \Sigma[\text{AgL}(\text{HL})_{m-1}]}$$

しかし、水相中の銀イオン錯体の濃度は無視できる程低いため、銀イオン分配比は次のように近似することができる。

$$\log D_{\text{Ag}} = \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{HL}]_{\text{o}} + \text{pH}$$

従って試薬濃度変化による銀イオンの分配比の変化を検討することにより、抽出錯体の組成比及び抽出定数を算出することができる。この場合、ヒドラゾン誘導体 3 ではこう配 1 の直線を与えるが、ヒドラゾン誘導体 4 では試薬濃度の低い範囲では勾配 1、試薬濃度の高いところでは勾配 2 の直線を得た。すなわち、ヒドラゾン誘導体 3 では銀イオン:試薬 = 1:1 の錯体を形成するが、ヒドラゾン誘導体 4 ではヒドラゾン誘導体濃度の増加に伴い、銀イオン:試薬 = 1:1 錯体から銀イオン:試薬 = 1:2 錯体に組成が変化することを意味する。この銀イオン錯体の組成比を参考にして、水相の pH 変化に対する有機相の見掛けのモル吸光係数のプロットから銀イオンの抽出定数を算出した。なお、ここで 2:2 や 3:3 錯体の生成は見られなかった。それぞれのヒドラゾン誘導体による銀イオン抽出定数と抽出錯体のモル吸光係数を Table 5 にまとめた。得られた抽出定数は先の試薬濃度変化に対する分配比の関係から得られた値とよく一致した。この表から本実験条件でヒドラゾン誘導体 3 と 4 を比較すると、銀イオン:試薬 = 1:1 錯体の抽出定数からも非環状の 3 を用いたほうが銀イオンが抽出されやすいことが分かる。環状のヒドラゾン誘導体 4 の場合、その無置換体 (*N*-フェニル-4,7,10,13-テトラチア-1-アザシクロペンタデカン) の銀イオン錯体はひずんだ四面体構造を形成することが X 線結晶構造解析の結果から得られている²⁶⁾。このため銀イオンと錯形成する際に構造的に自由度の高い非環状のほうが安定な立体配座をとるため、より高い銀イオン抽出能を示すものと考えられる。

3.3 ヒドラゾン誘導体による銀イオンのプロトン駆動型液膜輸送¹⁵⁾

ヒドラゾン誘導体 3, 4 は水相が中性付近で銀イオンと選択的に錯形成して有機相に抽出することを認めた。

Table 5 Extraction constants (K_{ex}) and molar absorptivities (ϵ) of silver ion complexes with hydrazone derivatives

Compound	$\log K_{\text{ex}11}$ ^{a)}	$\log K_{\text{ex}12}$ ^{b)}	$\epsilon_{\text{HL}}/10^4$ ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	$\epsilon_{\text{AgL}}^{c)}/10^4$	$\epsilon_{\text{Ag}(\text{HL})_L}^{c)}/10^4$
1	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—
3	-0.92	—	2.69 (439)	3.87	—
4	-2.53	2.38	2.66 (437)	3.62	4.98

a) $K_{\text{ex}11} = [\text{H}^+][\text{AgL}]_{\text{o}}/[\text{Ag}^+][\text{HL}]_{\text{o}}$, b) $K_{\text{ex}12} = [\text{H}^+][\text{Ag}(\text{HL})_L]_{\text{o}}/[\text{Ag}^+][\text{HL}]_{\text{o}}^2$, c) at 500 nm.

Fig. 10 Transport behavior of silver ion through the liquid membranes containing hydrazone derivatives 1~4: dashed lines, source phase; solid lines, receiving phase ■, □, membrane of 1; ●, ○, membrane of 2; ▲, △, membrane of 3; ◆, ◇, membrane of 4. Source phase, [Silver sulfate] = 1.25×10^{-4} M, pH 6, 15 ml; Membrane phase, [ligand] = 2.5×10^{-4} M in 1,2-dichloroethane, 15 ml; Receiving phase, 0.05 M H_2SO_4 , 15 ml

そこでこれらのヒドラゾン誘導体をプロトン解離型キャリアーとして使用した場合⁽¹²⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾の銀イオンの液膜輸送について検討した。

3・3・1 ヒドラゾンを含む液膜の銀イオン輸送挙動

それぞれのヒドラゾン誘導体を含む液膜による銀イオン輸送実験を行った場合の輸送時間に対する両水相の銀イオン濃度変化を Fig. 10 に示す。なお供給相としてキャリアーと同濃度の銀イオンを含み、pH を 6 に調節した水溶液、受容相として 0.05 M 硫酸水溶液を使用した。又、どのヒドラゾン誘導体も水相への漏れは見られなかった。この図から、ヒドラゾン誘導体 3、4 の液膜を用いた場合、実験開始してからそれぞれ 8 時間後と 10 時間後に供給相と受容相中の銀イオン濃度が逆転することから、効率良くプロトン駆動型輸送が行われたことが分かる。例としてヒドラゾン誘導体 3 による銀イオン輸送の予想される機構を Fig. 11 に示す。このようにプロトン駆動型の銀イオン輸送では、供給相-液膜界面で銀イオンを抽出したキャリアーは受容相液膜界面で陰イオン性のヒドラゾン部分がプロトン化されて、その対陽イオンとして存在する銀イオンの受容相への放出が促進される。ヒドラゾン誘導体 3 は輸送開始して約 12 時間後までは一定の流束で銀イオンを輸送するが、24 時間後には銀イオンを 100% 輸送せずにほとんど停止する。これに対してヒドラゾン誘導体 4 はヒドラゾン誘導体 3

Fig. 11 Postulated mechanism of proton-driven silver ion transport through liquid membrane containing 3

より銀イオンの初期流束は小さいが、輸送開始 2 日後に供給相中の銀イオンをほぼ 100% 輸送した。ヒドラゾン誘導体 1、2 はどちらも銀イオンを輸送しなかった。これらのヒドラゾン誘導体は溶媒抽出においても銀イオンを有機相へ抽出しないことから、輸送実験でも液膜相へ銀イオンを取り込まず、輸送が行われないものと思われる。

3・3・2 ヒドラゾン誘導体 3 を含む液膜による銀イオン輸送に及ぼす受容相中の pH の影響 最も迅速に銀イオンを輸送するヒドラゾン誘導体 3 を用いた場合の、受容相中のプロトン濃度が銀イオン輸送挙動に及ぼす影響を検討した。受容相として、1) 1 M 硫酸水溶液、2) 0.05 M 硫酸水溶液、3) 供給相と同じ pH 条件で銀イオンを含まない水溶液、の 3 種類を用いて銀イオンの液膜輸送を行った。輸送時間に対する両水相の銀イオン濃度変化を Fig. 12 に示す。銀イオン輸送量は 2) の条件で最も良く、2) > 3) > 1) の条件の順で低下した。受容相中の pH が供給相と同じ 3) の条件では、液膜に銀イオンが取り込まれても両水相のプロトン濃度勾配がないために、プロトン駆動型の銀イオン輸送は起こらない。そのため、この銀イオン輸送過程は受動輸送となるために、両水相中の銀イオン濃度が等しくなったところで銀イオン輸送は停止すると考えられる。受容相のプロトン濃度が 2) よりも高い 1) の条件では、その高いプロトン濃度にかかわらず、ほとんど銀イオンを輸送しなかった。これは錯形成部であるポリチアザアルカン鎖のアニリン窒素原子がプロトン付加して銀イオンと相互作用

Fig. 12 Effect of the acidity of the receiving phase on the transport behavior of silver ion through the liquid membrane containing **3**: dashed lines, source phase; solid lines, receiving phase

Source phase, [silver sulfate] = 1.25×10^{-4} M, pH 6, 15 ml; Membrane phase, [ligand] = 2.5×10^{-4} M in 1,2-dichloroethane, 15 ml; Receiving phase, 1) $\blacksquare$, $\square$, 1 M H_2SO_4 ; 2) $\bullet$, $\circ$, 0.05 M H_2SO_4 ; 3) $\blacktriangle$, $\triangle$, pH 6, 15 ml

Fig. 13 Transport behavior of silver ion through the liquid membranes containing hydrazone derivatives **1~4**: dashed lines, source phase; solid lines, receiving phase $\blacksquare$, $\square$, membrane of **1**; $\bullet$, $\circ$, membrane of **2**; $\blacktriangle$, $\triangle$, membrane of **3**; $\blacklozenge$, $\diamond$, membrane of **4**. Source phase, [silver sulfate] = 2.5×10^{-3} M, pH 6 adjusted using 0.2 M citric acid-KOH buffer, 15 ml; Membrane phase, [ligand] = 2.5×10^{-4} M in 1,2-dichloroethane, 15 ml; Receiving phase, 0.05 M H_2SO_4 , 15 ml

Table 6 Competitive transport of metal ions through liquid membrane of **3** and **4**

Metal ions	Amount of metal ions after 48 h, %			
	3		4	
	Source phase	Receiving phase	Source phase	Receiving phase
Fe^{3+}	100	0	100	0
Co^{2+}	100	0	100	0
Ni^{2+}	100	0	100	0
Cu^{2+}	100	0	100	0
Zn^{2+}	100	0	100	0
Cd^{2+}	100	0	100	0
Ag^+	0	100	49	50
Hg^{2+}	100	0	100	0

Source phase: $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Co}^{2+}]$, $[\text{Ni}^{2+}]$, $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{Hg}^{2+}]$ and $[\text{Ag}^+] = 5.0 \times 10^{-3}$ M, pH = 5.9 adjusted using 0.2 M citric acid-KOH buffer, 15 ml. Membrane phase: [ligand] = 2.5×10^{-4} M in 15 ml 1,2-dichloroethane. Receiving phase: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M, 15 ml

用しなくなり、銀イオンを輸送しなくなるためと考えられる。

3・3・3 数種の金属イオン共存下での銀イオンの液膜輸送 次に、液膜中のヒドラゾン誘導体濃度に対して大過剰の銀イオンを含む供給相を使用した場合の、銀イオン輸送実験を行った場合の輸送時間に対する両水相の銀イオン濃度変化を Fig. 13 に示す。供給相として 0.2 M クエン酸緩衝液により pH を 6 に調節した水溶液、

受容相として 0.05 M 硫酸水溶液を使用した。この図から、銀イオン輸送量はヒドラゾン誘導体 **3** の場合に最も多く、 $3 > 4 \gg 1, 2$ の順に低下することが分かる。又、ヒドラゾン誘導体 **3, 4** の液膜を用いた場合、実験開始してからそれぞれ 15 時間後と 48 時間後に供給相と受容相中の銀イオン濃度が逆転することから、効率良くプロトン駆動型輸送が行われたことが分かる。特にヒドラゾン誘導体 **3** は、輸送開始 40 時間後に完全に銀イオン

を輸送することを認めた。一方、ヒドラゾン誘導体 1, 2 はどちらも銀イオンを輸送しなかった。更に銀イオン輸送能を示したヒドラゾン誘導体 3, 4 を用いて数種の金属イオン共存下での銀イオンの選択的液膜輸送を試みた。ヒドラゾン誘導体 3, 4 を含む液膜を用いて、数種の金属イオンをそれぞれ 5×10^{-3} M を共存させた水溶液を供給相とする競争輸送実験を行った場合の、輸送開始 2 日後の結果を Table 6 に示す。この表から、ヒドラゾン誘導体 3 と 4 を用いた場合に供給相中の銀イオンをそれぞれ 100% と 48% 受容相へ輸送して、どちらのヒドラゾン誘導体も他の金属イオンを全く輸送しないことが分かる。特に、ヒドラゾン誘導体 3 は銀イオンを迅速かつ選択的に輸送・分離することを認めた。

4 結 語

本稿では新規な有機試薬の開発を目的として、プロトン解離型発色団であるヒドラゾン部分を持つポリチアザアルカン誘導体を合成し、金属イオンのセンシングと液膜分離について検討した。ジオキサン-水混合溶液系及び溶媒抽出系どちらの場合においても、ヒドラゾン誘導体 3, 4 はいずれも銀イオンと選択的に錯形成することを認めた。特に高い銀イオン抽出能を示したヒドラゾン誘導体 3 では、銀イオン錯体の生成に伴う吸収スペクトルの変化を利用した銀イオンの選択的な分光光度定量への応用が期待される。又、ヒドラゾン誘導体をプロトン解離型キャリアーとする銀イオンのプロトン駆動型液膜輸送において、ヒドラゾン誘導体 3, 4 の液膜が銀イオンを選択的に輸送し、特にヒドラゾン誘導体 3 は迅速に銀イオンを輸送することから、銀イオンの分離剤として有用であることが判明した。

このような機能性を示す化合物の色素化修飾は、選択的な比色試薬の開発ばかりでなく、その認識の有無を光の変化に変換する分子素子への応用という点でも重要である。これからも高付加価値のある機能性化合物の開発が期待される。

本研究を行うに当たり、御指導を承りました先生方に深く感謝の意を表します。更に、実験に協力していただきました学部生諸君に深く御礼申し上げます。最後に、日本分析化学会中部支部創立 40 周年記念論文として発表の機会を与えてくださいました関係者の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) C. J. Pedersen: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1021 (1988).
- 2) J. M. Lehn: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
- 3) 平岡道夫: “クラウン化合物”, (1978), (講談社).
- 4) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen: *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
- 5) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw: *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- 6) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet: *Chem. Rev.*, **92**, 1261 (1992).
- 7) E. Kimura: *Tetrahedron*, **48**, 6175 (1992).
- 8) S. R. Cooper: *Acc. Chem. Res.*, **21**, 141 (1988).
- 9) H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno: *Anal. Chem.*, **52**, 1668 (1980).
- 10) G. E. Pacey, Y. P. Wu, B. P. Bubnis: *Analyst (London)*, **106**, 636 (1981).
- 11) H. Sakamoto, H. Goto, M. Yokoshima, M. Dobashi, J. Ishikawa, K. Doi, M. Otomo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2907 (1993).
- 12) H. Sakamoto, K. Kimura, T. Shono: *Anal. Chem.*, **59**, 1513 (1987).
- 13) H. Sakamoto, J. Ishikawa, M. Otomo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2831 (1995).
- 14) J. Ishikawa, H. Sakamoto, T. Mizuno, M. Otomo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3071 (1995).
- 15) J. Ishikawa, H. Sakamoto, M. Otomo: *Analyst (London)*, **122**, 1383 (1997).
- 16) J. P. Dix, F. Vögtle: *Chem. Ber.*, **113**, 457 (1980).
- 17) J. P. Dix, F. Vögtle: *Chem. Ber.*, **114**, 638 (1981).
- 18) H.-G. Löhr, Fritz Vögtle: *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985).
- 19) J. Bourson, B. Valeur: *J. Phys. Chem.*, **93**, 3871 (1989).
- 20) S. F. Forgues, M.-T. L. Bris, J.-P. Guette, B. Valeur: *J. Phys. Chem.*, **92**, 6233 (1988).
- 21) K. Saito, Y. Masuda, E. Sekido: *Anal. Chim. Acta*, **151**, 447 (1983).
- 22) E. Sekido, K. Saito, Y. Naganuma, H. Kumazaki: *Anal. Sci.*, **1**, 363 (1985).
- 23) E. Sekido, H. Kawahara, K. Tsuji: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1587 (1988).
- 24) J. Ishikawa, H. Sakamoto, T. Mizuno, K. Doi, M. Otomo: *Analyst (London)*, **123**, 201 (1998).
- 25) H. Sakamoto, J. Ishikawa, T. Mizuno, K. Doi, M. Otomo: *Chem. Lett.*, **1993**, 609.
- 26) J. Ishikawa, H. Sakamoto, M. Nakamura, K. Doi, H. Wada: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, accept.
- 27) E. Kimura, C. A. Dalimunte, A. Yamasita, R. Machida: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1040.
- 28) K. Hiratani, T. Takahashi, H. Sugiura, K. Kasuga, K. Fujiwara, K. Hayashita, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **69**, 3002 (1997).

要 旨

プロトン解離型発色団としてヒドラゾン部分を有するポリチアザアルカン誘導体による金属イオン錯形成平衡, 溶媒抽出並びに液膜輸送について検討した. 第一にジオキサン-水混合溶液系では, いずれの化合物も類似した酸解離平衡と高い銀イオン錯形成能を示し, 銀イオン錯形成により吸収スペクトルが大きく短波長シフトした. 銀イオン錯体の安定度は錯形成部であるポリチアザアルカン鎖の硫黄原子の数に依存することを認めた. 第二に金属イオンの溶媒抽出を行ったところ, 硫黄原子を4個持つ誘導体において高い銀イオン選択性を示し, 銀イオン抽出により有機相中の吸収スペクトルが長波長シフトした. 銀イオン錯体はポリチアザアルカン部分が非環状のものの方がより低いpH領域から抽出される. 第三に液膜輸送のキャリアーとして使用したところ, ポリチアザアルカン鎖に硫黄原子を4個持つものがプロトン駆動型の選択的な銀イオン輸送能を示した. 特に非環状のポリチアザアルカン鎖を持つヒドラゾン誘導体3は高い銀イオン輸送能を示した.