ITIES の電気化学と溶媒抽出 — Naphtho-15-Crown-5 によるアルカリ金属
およびアルカリ土類金属イオンの選択的促進移動

土江秀和

Electrochemistry at ITIES and Solvent Extraction – Selective Ion-Transfer
of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions Facilitated by Naphtho-15-crown-5

Hidekazu DOE

Received March 25, 1999; Accepted April 10, 1999

Since interesting selectivity for K^+ over Na^+ by naphtho-15-crown-5 (N15C5) has been reported in studies of ion-selective electrode and solvent extraction, the ion-transfers of alkali and alkaline earth metal cations facilitated by N15C5 have been studied electrochemically at ITIES, *Interface of Two Immiscible Electrolyte Solutions* between an aqueous and an organic (nitrobenzene or 1,2-dichloroethane) phases. It is clearly observed that K^+ and Ca^{2+} transfer across the ITIES forming 1:2 (cation to ligand) complex but the other metal ions forming 1:1 complex. Then the values of some equilibrium constant in the course of the interfacial transfer are in beautiful agreement between the electrochemical and the solvent extraction results. The stoichiometries of those complex ions have been also studied by electrospray ionization mass spectrometry directly. These results have partly supported the conclusions from the electrochemical study. Interestingly, on the other hand, it has been also observed that a bilayer phospholipid membrane doped by N15C5 selects K^+ over Na^+ .

1. 緒言

ITIES (Interface of Two Immiscible Electrolyte Solutions) の電気化学の歴史は、おそらく今世紀初頭に Nernst と Riesenfeld によって行なわれ

た水-フェノール界面を横切るイオン移動の研究¹⁾に遡るであろう。しかしながら、実際、今日のように盛んに研究が行われるようになったのは1970年代に入ってからである。

ITIES の電気化学と一口に言っても、広範な固体電極の電気化学的手法に習って、今日様々な研究が行われている。しかしながら、ITIES ならではの研究もあり、それは界面を横切るイオン移動およびそれに付随する化学反応の研究である。

大阪市立大学大学院理学研究科物質分子系
専攻 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-
138) Department of Chemistry, Graduate
School of Science, Osaka City University
(3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka
558-8585, Japan)

Key words: ITIES; Facilitated ion-transfer; Naphtho-15-crown-5; Electrospray ionization mass spectrometry; Bilayer lipid membrane

界面を横切るイオン移動というのは、自然界でしばしば重要な役割を果たしている興味深い現象である。したがって、そういった視点に立った研究も多いが、一方、分析化学的興味に促された研究も少なくない。そのような研究は主として溶媒抽出やイオン選択性電極などの分野に密接に繋がっていて、イオノフォアーによる選択的な促進イオン移動の研究がその中心をなす。なかでもイオノフォアーとしてクラウンエーテル類を用いた研究は興味深く、溶媒抽出やイオン選択性電極の分野で盛んに行われ注目を受けたため、ITIESでの電気化学的研究の対象にもしばしばなった。

中性イオノフォアーである Naphtho-15-Crown-5 (N15C5) をベースにしたイオン選択性電極の研究で^{2,3)}、N15C5 が K^+ に対して選択的に応答し Na^+ からの妨害が極端に小さい、という興味深い報告がなされた。それに続いて石橋らは、ピクリン酸イオンを対イオンとするイオン対抽出の研究⁴⁾から、 Na^+ は N15C5 と 1:1 錯体を形成し 1,2-dichloroethane 相へ移動するが、 K^+ とは 1:2 錯体を形成することにより安定化し選択性が増すと報告した。このように構造が変化し選択性が増す系は非常に興味深いが、このような系の移動のメカニズムを ITIES の電気化学的研究によって明らかにした例は殆ど無い。したがって、N15C5 に見られる特殊な選択性のメカニズムを電気化学的に研究し、溶媒抽出法による研究結果と比較することは意義深い。今回、興味ある成果が得られたので、未発表のデータも含めここに紹介したい。な

お、アルカリ金属イオンだけでなく、アルカリ土類金属イオンと一部の2価遷移金属、後遷移金属イオンについても実験したので合わせて報告する。

2. Na^+ と K^+ の移動

Na^+ と K^+ イオンの Nitrobenzene (NB) 相への移動⁵⁾ および 1,2-dichloroethane (DCE) 相への移動⁶⁾ が研究された。NB 相への移動は液滴電極を用いる電流規制ポーラログラフィー法で研究したが、DCE 相への移動は、高吸水性ポリマーに水相を保持した高吸水性ポリマー電極⁷⁾ によるサイクリックボルタモグラフィー法(電位規制)によって調べた。

どちらの測定においても、N15C5 は有機相に加え、Tetraheptylammonium Tetraphenylborate (THATPB) を有機相の支持電解質とした。 Na^+ と K^+ イオンは、それぞれ硫酸塩として加え、水相側の支持電解質は硫酸マグネシウムであった。なお、ここで報告された電極電位はすべて Tetraethylammonium イオンの移動の半波電位、 $E_{1/2}(\text{TEA})$ 、を基準としている。

実験は大きく分けて、イオノフォアー、N15C5、の濃度が金属イオン濃度より十分小さい場合(N15C5 拡散律速)と、逆に金属イオン濃度が N15C5 濃度より十分小さい場合(金属イオン拡散律速)の2つの条件下で行われた。Fig.1 にそれぞれの条件で得られた典型的なポーラログラムを示す。有機相は NB である。

この図から、 Na^+ イオンの場合、N15C5 律速の条件下では明瞭な促進

Fig.1 Current-scan polarograms of Na^+ and K^+ ion-transfers facilitated by N15C5 at the water|NB interface: ●, $[\text{N15C5}]_0 = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ and $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$; ○, $[\text{N15C5}]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ and $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5.00 \times 10^{-5} \text{ M}$; ▼, $[\text{N15C5}]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ and $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 4.08 \times 10^{-5} \text{ M}$; ▽, $[\text{N15C5}]_0 = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ and $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$

移動によるポーログラフ波(●)が観測されているのに、 Na^+ 律速(○)では観測されていないことが分かる。原因は正電位側のポテンシャル・ウインドウが狭くなった(正側の最終電流上昇が負電位側にシフトした)ためである。このシフトは N15C5 濃度の増加と共に徐々に大きくなることから、N15C5 によって支持電解質イオンの Mg^{2+} も促進移動を受けていると思われる。

K^+ イオンの場合、こんどは逆に K^+ 律速の条件下で明瞭なポーログラフ波(▼)が観測され、N15C5 律速の系では、正電位側の最終電流上昇が大きく負にシフトしたために、促進移動の波が隠れた(▽)。この正側の最終電流は K^+ 自身の移動に起因するので、 K^+ 濃度が高い系ほど負側へのシフトが顕著となる。

Fig.2 Cyclic voltammograms of Na^+ and K^+ ion-transfers facilitated by N15C5 at the Water|DCE interface. Aqueous phase; $2.0 \times 10^{-2} \text{ M MgSO}_4$ and 0.125 M MgSO_4 . Organic phase; (1) 1.0×10^{-4} (2) 3.0×10^{-4} (3) 7.0×10^{-4} (4) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M N15C5}$ and $1.0 \times 10^{-2} \text{ M THATPB}$. Scan rate, 0.05 V/s .

本稿では省略するが、これらの促進移動による波の詳細な解析⁵⁾から、 Na^+ は N15C5 と1:1錯体、 $\text{Na}(\text{N15C5})^+$ 、を形成して移動しているのに対して、 K^+ は1:2錯体、 $\text{K}(\text{N15C5})_2^+$ 、で移動していることが判った。Fig.1 において K^+ の波が Na^+ の波より負電位側で現れている(有機相側に移動しやすい、すなわち選択性が高い)のは、このためである。

次に、DCE を有機溶媒とした系のサイクリックボルタモグラムを Fig.2 に示す。このボルタモグラムは、N15C5 拡散律速の条件下で測定したもので、 Na^+ 、 K^+

共に明瞭な促進移動による波が観測された。この図から、DCE 系の場合も NB 系と同じく、 K^+ の波がより負電位側に現れ、 K^+ が Na^+ より強く促進移動を受けたことが判る。この波の詳細な解析⁶⁾から、DCE 系でも Na^+ は1:1錯体で移動し、 K^+ は1:2錯体で移動すると結論づけられた。この結果は Fig.2 のピーク電流値にも明瞭に現れていて、同じ N15C5 濃度でのピーク電流を Na^+ と K^+ で比較した場合、 K^+ は Na^+ のちょうど半分しかなかった。すなわち1個の K^+ を移動させるのに、 Na^+ の2倍の N15C5 が必要なのである。

詳細なデータ解析の手順は省略するが、NB、DCE の両系で得られた拡散律速の波から決定された、拡散定数および界面移動の平衡定数などは Table 1 と 2 に纏められた。 Na^+ と K^+ の拡散定数の値は、支持電解質 ($[MgSO_4] = 0.125\text{ M}$) を含む水溶液中での値であり、N15C5 の拡散定数は、THATPB を支

Table 1. The diffusion coefficients of Na^+ and K^+ in the aqueous phase, and that of N15C5 in the organic phase

	$10^5 D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$		
	Na^+	K^+	N15C5
NB ^a	-	1.03	0.16
DCE ^b	1.04	1.28	0.54

^a [TATPB]=0.10 M, ^b [THATPB]=0.010 M

持電解質として含む NB 中および DCE 中での値である。DCE 系(サイクリックボルタンメトリー)で決定された K^+ の拡散定数が、NB 系(ポーラログラフィー)での値より大きくなるのは、移動物質の相互溶解が影響しているためであろう⁸⁾。

Table 2 に示された各値は、金属イオンが界面を横切り、有機相側界面で N15C5 と錯形成し移動するステップ (EC メカニズム) に対して決定されたものである。従って E^0 は金属イオン自身の有機相への移動によるフォーマル・ポテンシャルであり、 Na^+ の DCE 相への移動の E^0 値は文献によって異なった^{9, 10)}。なお Table 2 では FE^0/RT に換算した値で示してあるが、この値が大きいほど金属イオンは有機相に移動しにくい。平衡定数 K_{all} は、金属イオンの界面移動と有機相界面での錯形成反応のステップを合わせたオーバーオール定数であり、溶媒抽出における抽出定数に該当する。すなわち K_{all} の対数値は、錯形成反応の平衡定数 (安定度定数、 β) から FE^0/RT を引いた値に等しい ($\log K_{all} = -FE^0/RT + \log \beta$)。

K_{ex} は溶媒抽出法によって得られた抽出定数である⁴⁾。ただし、溶媒抽出法ではピクレート・アニオンを対イオンとしたイオン対抽出の抽出定数が決定されてい

Table 2. Comparable thermodynamic parameters between the NB and DCE systems

	$Na(N15C5)^+$			$K(N15C5)_2^+$		
	FE^0/RT	$\log K_{all}$	$\log K_{ex}$ ^a	FE^0/RT	$\log K_{all}$	$\log K_{ex}$ ^a
NB	5.3	1.4	-	2.5	5.3	-
DCE	8.3 - 11.5	-1.58	-1.24	8.1	4.5	4.41

^a Reference 4).

See the text about the meaning of parameters.

るため、錯イオンとピクレート・イオンの DCE 中でのイオン会合定数を差し引いた値が Table 2 に示された。このように換算された K_{ex} は、電気化学的に決定された K_{all} と非常に良く一致している。しかし厳密には、筆者らが電気化学的に測定した系においても、有機相に入れた支持電解質アニオン TPB⁻ と錯イオンとの間にイオン会合が起こっている場合には、それによる寄与は K_{all} から差し引かねばならない。

一方、エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) で、界面移動種の直接検出も試みたので簡単に報告する。エレクトロスプレーとは、最近急速に注目されてきたイオン化法で、溶液中のイオンを壊すことなく取り出すのに適した

マイルドなイオン化法と言われている、溶液中の生体物質や錯イオンの同定および分子量測定などにしばしば利用されている。筆者らは、なるべく電気化学測定系に近い溶液で抽出分離された DCE 相を、そのまま ESI-MS 測定にかけた。Fig.3 に測定結果の一例を示す。この図で示された M^+ や MgSO_4 濃度は、抽出実験に用いた水相の濃度である。

Fig.3 の左上の図 (実験条件; $[\text{Na}^+] \ll [\text{N15C5}]$) にある挿入図は支持電解質のみで抽出した DCE 相をスプレーした結果であるが、 $\text{Na}(\text{N15C5})_2^+$ と $\text{K}(\text{N15C5})_2^+$ の小さなシグナルが観測された。これは ESI-MS の優れた感度によって、支持電解質である MgSO_4 中の不純物が検出されたためと思われる。ま

Fig.3. ESI-MS spectra of M^+ - N15C5 systems. (a) $[\text{N15C5}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ and $[M^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; (b) $[\text{N15C5}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ and $[M^+] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; where M^+ is Na^+ (left side) or K^+ (right side). Inset shows the spectrum of supporting electrolyte system; $[\text{THATPB}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ and $[\text{MgSO}_4] = 0.125 \text{ M}$.

た、全ての図に THA^+ の強いシグナルが見られるが、これは DCE 相中の支持電解質イオンである。これらの図にアニオンがまったく観測されていないのは、カチオンのみをエレクトロスプレーしたためである。

この図は興味深い事実を幾つか示すが、なかでも Na^+ を含む水相から抽出した DCE 相 (Fig.3の左側の図) に 1:1 錯体、 $\text{Na}(\text{N15C5})^+$ 、のシグナルが新たに現れたことは注目すべきである。また、 K^+ の系 (Fig.3の右側の図) で 1:2 錯体、 $\text{K}(\text{N15C5})_2^+$ 、のシグナルのみが強く現れたことも非常に興味深い。電気化学測定では観測されなかった Na^+ の 1:2 錯体、 $\text{Na}(\text{N15C5})_2^+$ 、が弱いながらも検出されているとはいえ、これらの ESI-MS の結果は、電気化学測定の結果とかなり一致している。

ITIES に深く関連した興味深い測定系である、N15C5 埋め込んだ脂質 2 分子膜 (BLM) で、 Na^+ と K^+ イオンの選択的膜透過を電気化学測定 (サイクリックボルタモグラフィー) したので、その結果の一部を紹介する (Fig.4)。この図に明らかなように、脂質 2 分子膜系においても K^+ が選択的に移動した。もちろん、N15C5 が BLM に入っていないければ、容量電流だけが流れる長方形のボルタモグラムが得られる。Fig.4では容量電流に相当する部分が少し右肩上がりに傾き並行四辺形型となっているが、これは BLM に 4 級アンモニウム塩も添加しているために、膜抵抗が減少したためであろう。なおこの系は現在詳細に研究中であり、分析化学的にも生物化学的にも

Fig.4 Cyclic voltammograms of Na^+ and K^+ ion-transfer through a bilayer lipid membrane (phosphatidylcholine + cholesterol + N15C5 + $(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}^+[(\text{CF}_3)_2\text{Ph}]_4\text{B}^-$). Aqueous phase; 2.0×10^{-3} M M_2SO_4 and 0.125 M MgSO_4 .

興味が尽きない。

3. Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} の移動

アルカリ土類金属イオンの促進移動も同様に、有機相に DCE を用いサイクリックボルタメトリー法で研究した。アルカリ土類金属イオン—N15C5 系の溶媒抽出法による研究は、筆者の知る限り行われていない。Fig.5に、N15C5 律速の条件下でのボルタモグラムを示す。

この図に明らかなように、 Sr^{2+} や Ba^{2+} に対して、 Ca^{2+} の波が負電位側に大きくシフトしている。しかもピーク電流はそれらの約 $1/2$ である。かくして、 Ca^{2+} が Sr^{2+} や Ba^{2+} に対して (もちろん支持電解質イオンである Mg^{2+} イオンに対しても) 強く N15C5 によって移動が促進されているのは、 K^+ イオンの場合と同じく、 Ca^{2+} だけが 1:2 錯体として安定化したためであると思われる。 Sr^{2+} の波が少々ブロードではあるが、 Sr^{2+} と Ba^{2+} の波はそれぞれ 1:1 錯体の移動によるものであり、

Fig.5 Cyclic voltammograms of Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} ion-transfers facilitated by N15C5 at the Water/DCE interface. Aqueous phase; 1.0×10^{-2} M MCl_2 and 0.125 M MgCl_2 . Organic phase; (a) 1.0×10^{-4} (b) 2.0×10^{-4} (c) 3.0×10^{-4} (d) 4.0×10^{-4} M N15C5 and 1.0×10^{-2} M THATPB. Scan rate, 0.05 Vs^{-1} .

その半波電位は約 183 mV (Sr^{2+}) と 161 mV (Ba^{2+}) である。このことから、 Ca^{2+} の 1:1 錯体が移動するとすれば、それは 200 mV 以上の高電位での移動が予想

され、 Ca^{2+} のボルタモグラム (Fig.5 の一番上の図) の正電位側ウインドウ・エンドにその形跡が見られなくも無い。一方、これらの系においても ESI-MS 測定を行ったが、 Ca^{2+} を含む水相から抽出した DCE 相にのみ、Ca の 1:1 型および 1:2 型錯体のシグナルが僅かに観測されたが、 Sr^{2+} と Ba^{2+} を含む系では観測されなかった。エレクトロスプレーによるイオン化のメカニズムには未だ不明なことが多く、アルカリ土類金属の N15C5 錯イオンがガス状イオンとしてスプレーし難い詳細な理由は、現段階では不明である。

4. 遷移、後遷移金属イオンの移動

pH コントロールを必要とするが、2 価の遷移金属および後遷移金属、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} など、の促進移動の測定も試みた。しかし Cu^{2+} 系においてのみ、比較的明瞭な波が $-50 \sim -100 \text{ mV}$ 付近の低電位側に観測されたが、他の金属イオンではブロードで不明瞭な波が観測されるケースが多かった。詳細な検討はこれからであるが、アルカリ土類金属イオンで得られたボルタモグラムとの比較から、 Cu^{2+} の場合には金属イオン 1 個に対して 3 個以上の N15C5 が配位していることが推測される。一方、他の金属イオンでブロードな波が観測されるのは、構造の違う複数の錯体がお互いに接近した電位で移動しあっているからであろう。

5. 結論

溶媒抽出による研究で報告された興

味深い現象をきっかけに、様々な金属イオンの N15C5 による促進移動を、ITIES での電気化学、ESI-MS、脂質 2 分子膜透過、などの方法で研究した。特に溶媒抽出法との比較に興味があったので、 Na^+ と K^+ イオンの移動を詳細に調べた。その結果、お互いに実験方法が違うために得られた定数を直接比較することはできないが、同じ移動の素過程に対する平衡定数を誘導し比較すれば、かなり良い一致を見ることができた。また、選択性の違いの原因となった移動種の構造(錯体の配位数)変化についても、ITIES の電気化学および ESI-MS 法によって、より詳細に究明できた。このように複数の方法によって界面移動のメカニズムを詳細に調査し、選択性の違いを明確にしていくことは、分析化学的見地のみならず自然界に多数発見されてきた界面での特異な現象の理解にとっても重要である。そのため簡単ではあるが、イオノフォアを脂質 2 分子膜に埋め込んだ系の研究も紹介した。

これらの研究は、国費留学生の Dr. M. A. Rahman(現在、Senior Scientific Officer, Institute of Glass and Ceramic Research and Testing, Bangladesh Council of Scientific and Industrial Research)および日本学術振興会外国人特別研究員の Dr. M. S. Bakshiをはじめ多くの方々の協力を得て行われた。また、文部省科学研究費補助金 (No. 07804049, 08454240, 97468) および大阪市特定研究奨励費補助金(平成10年度)の援助を受けたこ

とにも感謝する。

文献

- 1) W. Nernst and E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.*, **8**, 600 (1902).
- 2) M. Yamauchi, A. Jyo, and N. Ishibashi, *Anal. Chim. Acta*, **136**, 399 (1982).
- 3) T. L. Blair, S. Daunert, and E. G. Bachas, *Anal. Chim. Acta*, **222**, 253 (1989).
- 4) M. Yamauchi, T. Imato, M. Katahira, Y. Inudo, and N. Ishibashi, *Anal. Chim. Acta*, **169**, 59 (1985).
- 5) H. Doe, Y. Yamada, and Md. A. Rahman, *Anal. Sci.*, **13**, 531 (1997).
- 6) Md. A. Rahman, H. Doe, M. Okamoto, and R. Arakawa, *Electrochim. Acta*, **44**, 39 (1998).
- 7) H. Doe, T. Kobayashi, and H. Sawada, *J. Electroanal. Chem.*, **383**, 53 (1995).
- 8) H. Doe, M. Hoshiyama, and L. Jian, *Electrochim. Acta*, **40**, 2947 (1995).
- 9) Z. Samec and P. Papoff, *Anal. Chem.*, **62**, 1010 (1990).
- 10) Z. Samec, V. Marecek, and M. P. Colombini, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 147 (1988).