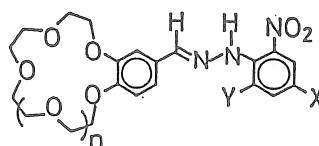


## 9111 クラウン化合物を用いたアルカリ金属イオンの分離・分析に関する研究

坂本 英文(名古屋工業大学)

1. 大環状ポリエーテルであるクラウン化合物は特定の陽イオンと選択的に錯形成することが知られている。本研究ではプロトン解離型発色団を持つ新規なクラウン化合物を開発し、これを抽出比色試薬としてアルカリ金属イオンの高感度、高選択的定量に供することを目的とした。そこでまず、図のような化合物を合成し、それを用いたアルカリ金属イオンの溶媒抽出平衡を分光光度法により解析することで、より高いイオン選択性を達成するための基礎的知見を得たので報告する。

2. クラウン化合物 $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ は4'-ホルミルベンゾクラウンエーテルと置換ヒドラジンとの反応により得た。溶媒抽出実験には、有機相として特別な場合を除き1,2-ジクロロエタンに上記の化合物を溶かした溶液を、そして水相は用いたクラウン化合物とほとんど錯形成しない塩化リチウムでイオン強度を調整



	n	X	Y		n	X	Y
$\underline{1a}$ :	1	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	$\underline{2a}$ :	2	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
$\underline{1b}$ :	1	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	$\underline{2b}$ :	2	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
$\underline{1c}$ :	1	NO <sub>2</sub>	H	$\underline{2c}$ :	2	NO <sub>2</sub>	H

したpH緩衝溶液に適当なアルカリ金属塩化物を加えた溶液を用いた。振とう後分液するまで静置し、分光光度計により測定した有機相中のスペクトル変化を基に非線形最小二乗法で抽出平衡定数を算出した。

3. 15-クラウン-5, 18-クラウン-6誘導体 $\underline{1a}$ と $\underline{2a}$ を用いたアルカリ金属イオンの溶媒抽出では、いずれの場合も $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ の順でよく抽出された。この傾向は $\underline{1b}$ と $\underline{2b}$ でも見られたが、 $\underline{1c}$ と $\underline{2c}$ は高pH領域で著しく水相へ分配するため抽出平衡定数を求めるに至らなかった。15-クラウン-5誘導体の $\underline{1a}$ と $\underline{1b}$ では共に $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ と1:1(クラウンエーテル:金属イオン)と2:1錯体の形で抽出されるが、より脂溶性の高い2:1錯体が主に形成され、この錯体の抽出時にイオン選択性が発現することを見いだした。それに対して、18-クラウン-6誘導体では $\underline{2a}$ ,  $\underline{2b}$ 共に $Cs^+$ とわずかに2:1錯体を形成するだけで、 $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ とは1:1錯体のみで抽出され、 $Na^+$ に対する $K^+$ の抽出平衡定数の比はそれぞれ約100倍と160倍であった。さらに、抽出溶媒をより誘電率の低いクロロホルムに代えた場合、 $\underline{2a}$ は $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ それに $Cs^+$ と1:1, 2:2錯体を形成して抽出され、特に $K^+$ と $Rb^+$ では2:2錯体が主な抽出化学種であることを認めた。この場合の $Na^+$ に対する $K^+$ の抽出選択性は1:1錯体のみで抽出される時より著しく向上することがわかった。この知見を基に、測定法と測定条件を工夫することで、より高い $K^+$ 選択性を持つ定量システムの開発が可能になるものと期待できる。



## 9111 クラウン化合物を用いたアルカリ金属イオンの分離・分析に関する研究

坂本 英文 (名古屋工業大学)

## 1. 研究の目的

クラウンエーテルは環の大きさ, 配位部分の種類, 金属イオン径等によりアルカリ金属, アルカリ土類金属イオン等の硬い陽イオンと選択的に錯形成することが知られている.<sup>1)</sup> このようなクラウンエーテルの性質を利用して溶媒抽出試薬, 相間移動触媒, 液膜輸送のイオン輸送担体, イオン選択性電極用キャリアー等, 分析化学の分野で種々の応用が試みられている.

その中でも, クラウンエーテル環に発色性置換基を導入した発色性クラウンエーテルは, クラウンエーテルと金属イオンとの錯形成時に置換基部分が摂動を受けて吸収スペクトル変化を生じるため, 分光光度法などによる金属イオンの定量に応用できる.<sup>2)</sup> 通常の電荷を持たないクラウンエーテルは錯形成時に金属イオンの対陰イオンを伴って錯形成するために, 液-液の溶媒抽出系ではその錯体の有機相への抽出のされやすさが対陰イオンの性質(脂溶性, 溶媒和のしやすさなど)に大きく影響を受ける. そのためクラウンエーテルを溶媒抽出試薬として用いる際, 金属イオンの抽出が起こり易いような対陰イオンを選択する必要がある. しかし, クラウンエーテルにプロトン解離性置換基を導入すれば, 液-液界面でプロトンと金属イオンがイオン交換により分子内で電気的に中性な錯体を形成するため, 対陰イオンを伴わずに金属イオンを有機相に抽出することが可能となる.<sup>3,4)</sup> クラウンエーテルに解離基を導入した場合, 錯形成時に対陰イオンの影響を受けない上, 解離基と金属イオンとの相互作用によるイオン選択性の向上が期待される. さらにまた, 発色団部分がイオン化する発色性クラウンエーテルでは金属イオンとイオン性発色団部分との相互作用により, 無電荷の発色団を持つ場合よりも吸収スペクトルの変化が大きくなることが予想できる.

以上のような観点から, 本研究ではプロトン解離型発色団を持つ新規なクラウン化合物を開発し, これを抽出比色試薬としてアルカリ金属イオンの高感度, 高選択的定量に供することを目的とした. そこでまず, 解離型発色団としてヒドラゾン部分を備えた新規なベンゾ15-クラウン-5と-18-クラウン-6誘導体, それぞれ1a-cと2a-c, を合成し, それらのアルカリ金属イオン溶媒抽出挙動を分光光度法により詳細に解析することで, より高いイオン選択性を達成するための基礎的知見を得た. また, これらの化合物を抽出比色試薬とする分析化学的応用についても検討を行なったので併せて報告する.

## 2. 研究方法

本研究では、プロトン解離型発色団を持つ新規なクラウン化合物を新たに合成して、主に水-1,2-ジクロロエタン系でアルカリ金属イオンの溶媒抽出実験を行い、金属イオン抽出平衡をより詳細に検討した。さらに、抽出溶媒を変えて同様の実験を行いアルカリ金属イオン抽出平衡に及ぼす溶媒の誘電率の影響についても調べた。これらの知見に基づき、溶媒抽出によるアルカリ金属イオンの定量を試みた。

## 2. 1. 試薬

本研究で用いたクラウン化合物はFig.1の1a-c, 2a-cであり、4'-ホルミルベンゾクラウンエーテル誘導体<sup>5)</sup>と対応する置換ヒドラジンとの反応により合成した。また、比較のためクラウン環を持たない3a, 3bも同様の方法で得た。

その他の試薬はすべて市販の分析試薬級のものを用いた。有機溶媒は使用時に蒸留し、さらに抽出実験には蒸留水で飽和させた有機溶媒を使用した。



	n	X	Y	n	X	Y	X	Y	
1a:	1	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	2a:	2	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	
1b:	1	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	2b:	2	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	
1c:	1	NO <sub>2</sub>	H	2c:	2	NO <sub>2</sub>	H	H	
							3a:	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
							3b:	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>

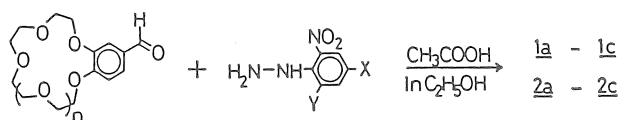


Fig. 1

Structural formulas of hydrazone derivatives and syntheses of crown ether hydrazones

## 2. 2. 抽出平衡定数の測定

抽出操作は全て25.0℃で行った。

50mlの分液ロート中に緩衝溶液、あるいは水酸化リチウムでpHを、そして、塩化リチウムでイオン強度が $\mu=0.25$ となるように調整した溶液を入れ、予め調整しておいた金属イオンのストック溶液を種々の金属濃度( $1.0 \times 10^{-3}$ –2.0M)になるように加えた後、蒸留水で水相の体積を10mlにした。これに特別な場合を除いて、試薬の1,2-ジクロロエタン10mlを加え、15分間振とうした後、12時間静置し、用いた有機溶媒を対照として有機相の吸光度

を錯体の極大吸収波長で測定した。

また、抽出溶媒の影響を調べるために、1,2-ジクロロエタン(誘電率 $\epsilon=10.65$ )以外に、同種の塩素化炭化水素溶媒であるジクロロメタン( $\epsilon=7.74$ )とクロロホルム( $\epsilon=4.80$ )を用いて同様の実験を行った。

### 2. 3. $K^+$ の定量

分液漏斗に0.01M-EDTAと水酸化リチウムでpHを、そして塩化リチウムでイオン強度が $\mu=0.25$ となるように調製した溶液を入れ、さらに適当量の塩化カリウム(0.5-3.5 $\mu\text{g/ml}$ )を加えた水相と、 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ の2aを含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いて、上記と同様の方法で抽出操作を行った。測定は試薬ブランク溶液を対照として、有機相中、540nmの吸光度変化を読みとり検量線を作成した。

また、クロロホルムを抽出溶媒として同じ実験を行った。

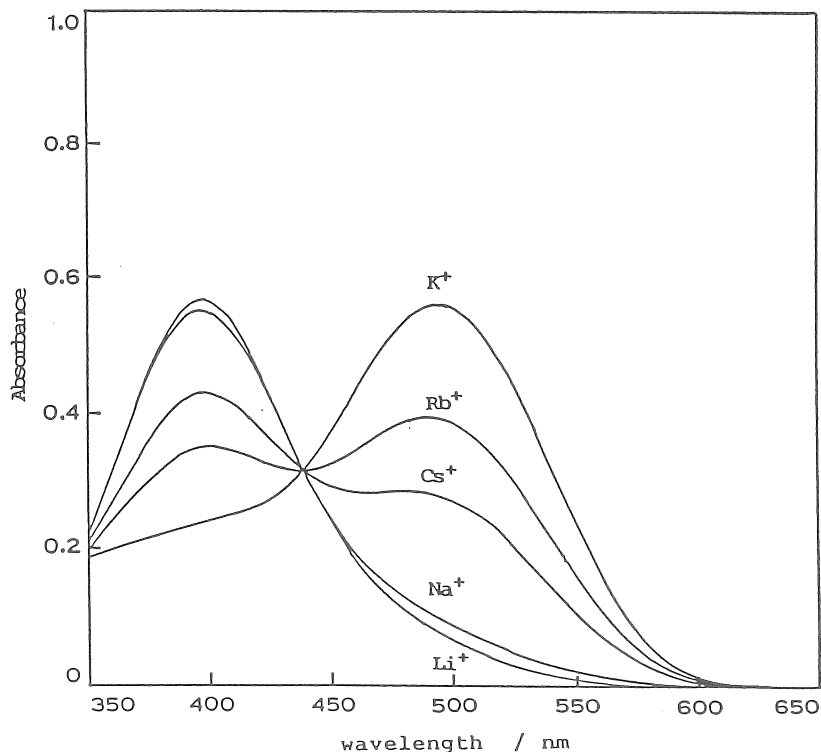


Fig. 2

Spectral change in 1,2-dichloroethane on cation extraction with 2a

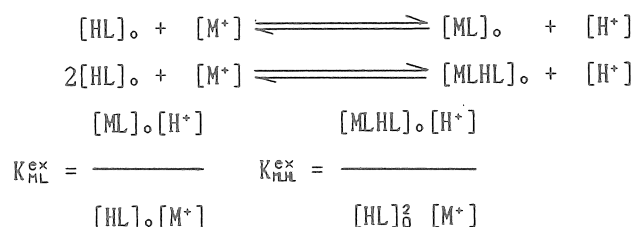
Organic phase :  $[2a] = 2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$

Aqueous phase :  $[M^+] = 0.1\text{ M}$ , pH 8.88

## 3. 研究の結果と考察

## 3. 1. 溶媒抽出平衡の検討

1,2-ジクロロエタンを抽出溶媒として, 18-クラウン-6誘導体2aでアルカリ金属イオンの溶媒抽出実験を行ったときのそれぞれの金属イオンに対する有機相中のスペクトル変化を Fig. 2 に示している.  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$  の順でよく抽出されており, この傾向は15-クラウン-5誘導体1aについても同様であった. 置換基を持たないベンゾクラウンエーテルは一般に, アルカリ金属イオンと1:1(クラウンエーテル:金属イオン)と2:1錯体を形成することが知られているので<sup>6)</sup>, 次のような抽出平衡を定義して抽出平衡定数を決定した.



ここで,  $M^+$ ,  $HL$ ,  $ML$ ,  $MLHL$  はそれぞれ金属イオン, 試薬, 試薬と金属イオンの1:1, 2:1錯体を表わし,  $K_{HL}^{ex}$ ,  $K_{MLHL}^{ex}$  は添え字の化学種の抽出平衡定数である. 添え字  $o$  は有機相中の化学種を意味する.

また, 全試薬濃度を  $C_L$ , 全金属イオン濃度を  $C_M$  とすると化学量論関係は

$$C_L = [HL]_o + [ML]_o + 2[MLHL]_o.$$

$$C_M = [M^+] + [ML]_o + [MLHL]_o.$$

と書ける. ここでは試薬に対して金属イオン大過剰の条件であるため,  $[M^+] \gg [ML]$ ,  $[MLHL]$  であり,

$$C_M = [M^+]$$

とおける. 有機相中の特定波長における吸光度  $A_{obs}$  は

$$A_{obs} = \epsilon_{HL}[HL]_o + \epsilon_{ML}[ML]_o + \epsilon_{MLHL}[MLHL]_o.$$

と表わせる. ここで,  $\epsilon_{HL}$ ,  $\epsilon_{ML}$ ,  $\epsilon_{MLHL}$  は, それぞれ添え字の化学種のモル吸光係数である. この式に対して次のような実測吸光度  $A_{obs}$  と, 計算吸光度  $A_{cal}$  より成る誤差関数  $U$  を定義して, この関数の値を最小にする抽出平衡定数, モル吸光係数などを非線形最小二乗法により求めた.

$$U = \sum (A_{i,obs} - A_{i,cal})^2$$

Table 1 にこの様にして決定した抽出平衡定数をまとめた.

Fig. 3 には15-クラウン-5誘導体1aと18-クラウン-6誘導体2aを用いて種々の  $K^+$  濃度で抽出実験を行った時の有機相中, 496nmの吸光度変化を示している. 黒丸が実測値で, 実線が求めた抽出平衡定数を基に描いた計算曲線である. 1aは  $K^+$  を1:1錯体  $ML$  と2:1錯体  $MLHL$  の混在する状態で抽出しており, 特に2:1錯体が主な抽出化学種であることがわかる. Table 1 に示すように, 1aは  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  と1:1と2:1錯体を形成して抽出されるが, これらのイ

オンの1:1錯体の抽出平衡定数 $K_{ex}$ の間にはほとんど差がみられず、2:1錯体MLHLの抽出時にイオン選択性が発現している。これは、ベンゾ-15-クラウン-5部分と金属イオンの1:1錯体が抽出される際、この種の錯体の生成しやすさ( $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ の順)と、これらの錯体の金属イオンの水和しやすさ( $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ の順)に基づく錯体の脂溶性の低下が相殺するため、結果的にそれぞれの金属イオンに対する抽出平衡定数 $K_{ex}$ の間に差がなくなったものと考えられる。それに対して2:1錯体では、1つの金属イオンを挟み込む形でクラウンエーテルが錯体を形成するため、金属イオンの水和が妨げられて錯体の脂溶性が向上する上、ベンゾ-15-クラウン-5の空孔径より僅かに大きなイオン径を持つ $K^+$ が最も安定な2:1錯体を形成することから、クラウンエーテルの錯形成能がそのまま金属イオン抽出挙動に反映して、このように大きな金属イオン選択性が発現したものと思われる。'

Table 1. Acid dissociation constants<sup>a)</sup> and extraction equilibrium constants<sup>b)</sup> of hydrazone derivatives.

Compound	pK <sub>a</sub>	pK <sub>ex</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	TMA <sup>+</sup>
<u>1a</u>	7.46	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	10.9	11.0	11.0	10.8	9.5
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	7.5	4.9	5.5	6.8	-
<u>1b</u>	10.05	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	13.1	14.0	13.9	13.7	12.9
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	-	7.7	8.7	9.6	-
<u>2a</u>	7.45	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	9.4	7.4	7.9	8.1	9.5
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	4.0	-
<u>2b</u>	10.04	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	13.0	10.8	11.3	11.6	12.9
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	8.2	-
<u>3a</u>	7.48	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	(12.9)	9.5
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	-	-
<u>3b</u>	10.05	pK <sub>ML</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	-	12.9
		pK <sub>MLHL</sub> <sup>ex</sup>	-	-	-	-	-

pK = -log K

a) K<sub>a</sub> = [H<sup>+</sup>][L<sup>-</sup>]/[HL], 1,4-dioxane - water (8/2 v/v)

b) Organic phase : [hydrazone] = 2.0 x 10<sup>-5</sup> M in 1,2-dichloroethane, 10 ml

Aqueous phase : [cation] = 1.0 x 10<sup>-3</sup> - 2.0 M, buffer solution, 10 ml

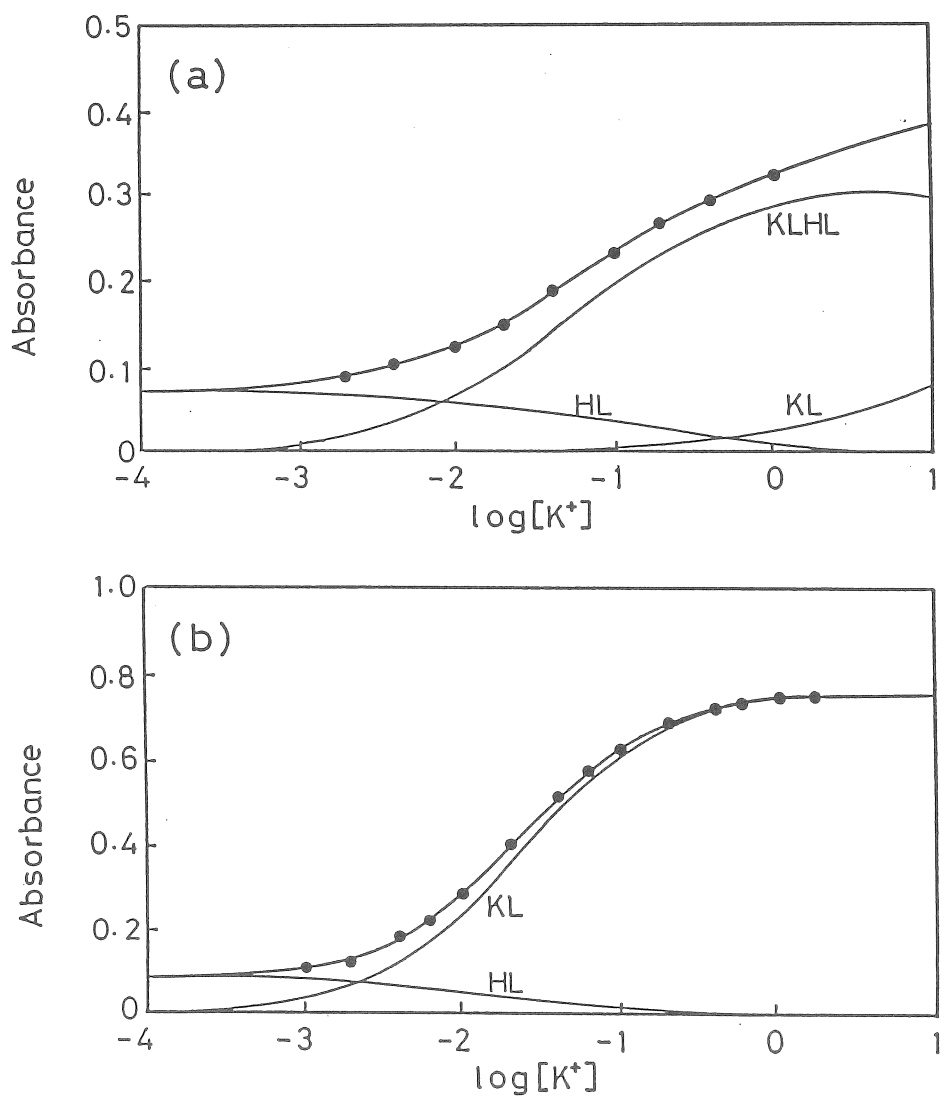


Fig. 3

Absorbance vs.  $\log[K^+]$  plots for extraction of  $K^+$  with  
(a) 1a or (b) 2a.

Organic phase : [crown ether] =  $2.0 \times 10^{-5}$  M in  
1,2-dichloroethane, at 496 nm

Aqueous phase : (a) pH 10.75 ; (b) pH 9.00



また、TMA<sup>+</sup>はクラウン環の種類や有無に関わらず、1:1錯体のみで抽出され、同じヒドラゾン部分を持つグループ、1-3aあるいは1-3b、ではすべてほとんど同じ抽出平衡定数となっている。これは、TMA<sup>+</sup>はクラウンエーテルとほとんど相互作用せず、脂溶性も高いために、ヒドラゾン部分とイオン対を形成して抽出されるためであろう。

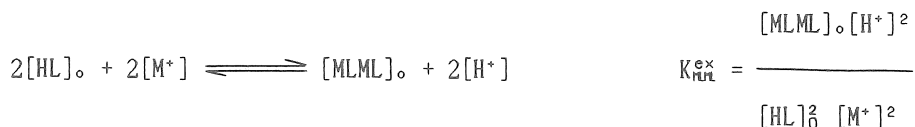
2,6-ジニトロ-4-トリフルオロメチルフェニルヒドラゾン部分を持つ1bでも、1aと同様の傾向があるが、1aより $pK_a$ が大きい、即ち、プロトンが解離しにくいために、金属イオン抽出能もそれに対応して低下している。この様なプロトンの解離しやすさに基づく陽イオン抽出能の違いは、2aと2b、あるいは3aと3bの間にも見られた。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン部分を持つ1cと2cはアルカリ性水相中に著しく分配するため、抽出平衡定数を求めることはできなかった。

18-クラウン-6誘導体2aはFig. 3でもわかるように、K<sup>+</sup>と1:1錯体のみで、そしてNa<sup>+</sup>とRb<sup>+</sup>についても1:1錯体で抽出されたが、Cs<sup>+</sup>とはわずかな2:1錯体と1:1錯体との混合状態で抽出された。この傾向は2bについても認められており、これはベンゾ-18-クラウン-6部分の高い金属イオン錯形成能に起因する。<sup>7)</sup> 2aと2bのNa<sup>+</sup>に対するK<sup>+</sup>の抽出平衡定数の比 $K_{Na}^{ex}/K_{K}^{ex}$ はそれぞれ100と160であり、非常に高いK<sup>+</sup>選択性を示している。クラウンエーテル環を持たない3,4-ジメトキシフェニルヒドラゾン誘導体3aと3bは、イオン対を形成すると考えられるTMA<sup>+</sup>のみと1:1錯体の形で抽出され、他の金属イオンとの錯体の抽出は認められなかった。

### 3. 2. 抽出溶媒の金属イオン抽出平衡への影響

1,2-ジクロロエタン(誘電率 $\epsilon=10.65$ )の代わりに、同じ塩素化炭化水素で誘電率の低いジクロロメタン( $\epsilon=7.74$ )を用いると、1aと2aのいずれの試薬を使用した場合でもアルカリ金属イオンとTMA<sup>+</sup>は1,2-ジクロロエタンを抽出溶媒とした時とわずかに異なるものの、ほぼ同じ錯体組成をとりながら、一様に著しく抽出されにくくなった。

より誘電率の低いクロロホルム( $\epsilon=4.80$ )を用いて2aでこれらの陽イオンの抽出を行った場合、さらに陽イオン抽出能は低下し、その上1:1,あるいは2:1錯体の生成を仮定した抽出平衡では実際の抽出挙動が解析できなくなり、次のような仮定を追加した。



ここで、MLMLは試薬と金属イオンとの2:2錯体で、 $K_{ML}^{ex}$ はその抽出平衡定数である。この仮定より、化学量論関係は

$$C_L = [HL]_o + [ML]_o + 2[MLHL]_o + 2[MLML]_o$$

$$C_M = [M^+] + [ML]_o + [MLHL]_o + 2[MLML]_o$$

と書ける。さらにここでは金属イオンは試薬に対して大過剰であるため $[M^+] \gg [ML]_o, [MLHL]_o$

, [MLML]となり,

$$C_n = [M^*]$$

における. 有機相中の特定波長における吸光度 $A_{obs}$ は

$$A_{obs} = \epsilon_{HL}[HL]_o + \epsilon_{ML}[ML]_o + \epsilon_{MLHL}[MLHL]_o + \epsilon_{MLML}[MLML]_o.$$

と表わせる.  $\epsilon_{MLML}$ は2:2錯体MLMLのモル吸光係数である. これらの化学量論関係を用いて, 上述の方法でそれぞれの抽出平衡定数を求めた. このようにして得られた2:2錯体の抽出平衡定数 $K_{抽出}$ も考慮して求めた計算吸光度曲線と実測吸光度との間には良好な一致が認められた. また, 2:2錯体が生成する場合, 試薬濃度と金属イオンの分配比の間には次のような関係が成り立つ. 即ち, 試薬と金属イオンとの間に上述のような抽出平衡が成立する時, 金属イオンの分配比 $D_n$ は

$$D_n = \frac{[ML]_o + [MLHL]_o + 2[MLML]_o}{[M^*] + [ML] + [MLHL] + 2[MLML]} = \frac{[ML]_o + [MLHL]_o + 2[MLML]_o}{[M^*]}$$

と書け, ここで $[MLML]_o \gg [ML]_o, [MLHL]_o$ の時,

$$D_n = \frac{2[MLML]_o}{[M^*]} = \frac{2K_{抽出}[HL]_o^2 [M^*]}{[H^*]^2}$$

より

$$\log(D_n/[M^*]) = \log K_{抽出} + 2\log[HL]_o + 2pH + \log 2$$

と書き換えられる. この時, 水相の金属イオンは他の化学種に比べ大過剰に存在するため,  $[M^*]$ は定数とみなせる. 2aで $K^+$ を抽出した場合の $\log[HL]_o$ と $\log(D_n/[M^*])$ の関係をFig. 4に示しているが, 傾き2の良好な直線が得られたことから, 2:2錯体の生成が支持された. Table 2にこれら3種の溶媒を用いた時のアルカリ金属イオンの抽出平衡定数をまとめている. この表からもわかるように, 2aは $Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ の全ての金属イオンと1:1と2:2錯体の混ざった状態でクロロホルム中に抽出され, 特に,  $K^+$ と $Rb^+$ は2:2錯体が主な抽出化学種となることが確かめられた. 2aとイオン対錯体を生成すると考えられるTMA $^+$ は, 1:1錯体のみで抽出されるものの, 1,2-ジクロロエタンやジクロロメタンを用いた場合よりも著しく抽出されにくくなっている. このことから, 誘電率の低い抽出溶媒では1:1錯体より脂溶性の高い2:2錯体が優先的に抽出されるものと考えられる.<sup>9)</sup> この2:2錯体の抽出平衡定数を基に, 2aの $Na^+$ に対する $K^+$ 抽出選択性を比較すると  $[KL]_o[Na^+]/[NaL]_o[K^+] = 1.12 \times 10^3$  となり, 約 $10^3$ 倍 $Na^+$ より $K^+$ の方が抽出されやすいことがわかる. 但しこの場合, 1:1錯体もわずかながら生成するため, 実際の $K^+$ 選択性はこの値より若干劣るが, 1,2-ジクロロエタンを抽出溶媒とした時生成する1:1錯体の抽出平衡定数から得られた $Na^+$ に対する $K^+$ 選択性よりは著しい向上がみられる. この抽出条件を実際の $K^+$ 定量系に適用することで, より高選択的な定量が可能になるものと期待できる.

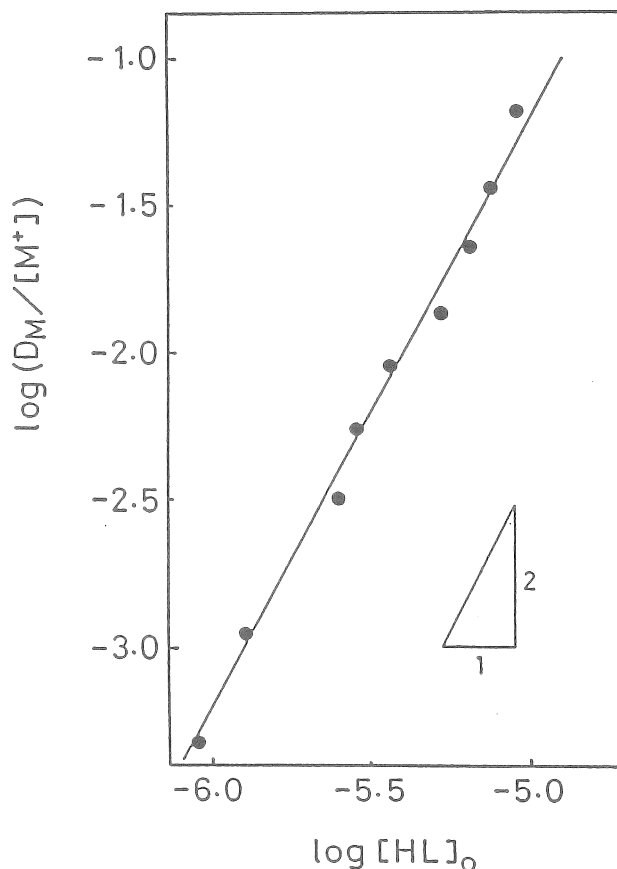


Fig. 4

$\log(D_M/[M^+])$  vs.  $\log[HL]_0$  plots for 18-crown-6 hydrazone.

15-クラウン-5誘導体である 1a でも、クロロホルムを抽出溶媒とした場合、ジクロロメタンを用いた時より金属イオン抽出能は低下した。そして、 $Na^+$  について2:2錯体の抽出が認められたものの、その他のイオンについてはジクロロメタンを用いた場合と同じ組成の錯体が抽出された。

### 3. 3. $K^+$ の定量と共存イオンの影響

$K^+$  を最もよく抽出する18-クラウン-6誘導体 2a を用いて溶媒抽出による  $K^+$  の比色定量を試みた。抽出溶媒としては、初めに1,2-ジクロロエタンを用いた。試薬溶液とサンプル溶液を混合、振とうし、分液後、試薬ブランク溶液を対照として有機相中の吸光度を測定したが、抽出溶液の極大吸収波長では試薬ブランク溶液の吸収が大きいため540nmで測定した。この試薬では、 $K^+$  濃度が  $1.0 \times 10^{-5} M$  から  $8.0 \times 10^{-5} M$  までの範囲で有機相中の吸光度との間に原点を通る良好な直線関係が得られ (Fig. 5),  $8.0 \times 10^{-5} M$  における  $K^+$  の抽出率は29%であった。

Table 2. Extraction equilibrium constants<sup>a)</sup> ( $-\log K_{\text{ex}}$ ) of benzo-15-crown-5, -18-crown-6 and dimethoxyphenyl hydrazones, 1a, 2a and 3a, for cations by using the chlorinated hydrocarbons as extraction solvents.

Solvent (dielectric constant)	Species	Extraction equilibrium constant ( $-\log K_{\text{ex}}$ )				
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	TMA <sup>+</sup>
Benzo-15-crown-5 hydrazone <u>1a</u>						
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl (10.65 <sup>c)</sup> )	ML	10.9	11.3	11.2	10.6	9.5
	MLHL	7.5	5.0	5.5	6.8	-
	MLML	-	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (7.74 <sup>d)</sup> )	ML	11.3	-	12.0	11.4	-
	MLHL	6.6	5.2	6.7	-	-
	MLML	-	-	-	-	-
CHCl <sub>3</sub> (4.80 <sup>c)</sup> )	ML	12.6	-	12.7	>13.0	-
	MLHL	-	6.0	7.9	-	-
	MLML	19.8	-	-	-	-
Benzo-18-crown-6 hydrazone <u>2a</u>						
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl (10.65 <sup>b)</sup> )	ML	9.4	7.4	7.9	8.1	9.5
	MLHL	-	-	-	4.0	-
	MLML	-	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (7.74 <sup>c)</sup> )	ML	10.1	8.0	8.4	8.9	10.1
	MLHL	-	-	-	-	-
	MLML	-	-	-	-	-
CHCl <sub>3</sub> (4.80 <sup>b)</sup> )	ML	11.8	9.4	9.9	10.1	11.5
	MLHL	-	-	-	-	-
	MLML	19.0	12.9	13.9	15.3	-
Dimethoxyphenyl hydrazone <u>3a</u>						
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl (10.65 <sup>b)</sup> )	ML	-	-	-	-	9.5

a) average of measurements for three distinct crown ether concentrations. organic phase: [crown ether] =  $4.0 \times 10^{-6}$ ,  $2.0 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>; aqueous phase: [cation] =  $1.0 \times 10^{-3}$  -  $2.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, pH = 10.0 b) at 20 °C c) at 10 °C.

また、 $K^+$ 定量の際に問題となる共存イオンに $Na^+$ があるが、共存イオンの妨害の許容限界を $K^+$ 単独の場合の吸光度との差を $\pm 3\%$ 以内と定めると、 $6.0 \times 10^{-5} M$ の $K^+$ の定量時に $1.9 \times 10^{-4} M$ 以下の $Na^+$ の混在が許容範囲内であることがわかった。さらに、EDTAを緩衝剤として用いるので多くの重金属イオンはマスクされるため、これらの金属イオンは $K^+$ の定量にはほとんど支障を来さないものと考えられる。

次に、抽出溶媒をクロロホルムに代えると、 $2.5 \times 10^{-4} M$ の $K^+$ 定量時に $4.4 \times 10^{-3} M$ 以下の $Na^+$ の共存まで許容範囲であることが認められ、抽出平衡より予想された1,2-ジクロロエタンからクロロホルムに抽出溶媒を代えた場合の抽出錯体組成の違いに基づく $Na^+$ に対する $K^+$ 選択性の向上が、両イオン共存下における実際の抽出操作によっても裏付けられた。

#### 4. 今後の課題

本研究で開発したクラウン化合物は、いずれも $K^+$ に対して選択性を示し、2aを用いて上述のように測定条件を選べば $4.4 \times 10^{-3} M$ の $Na^+$ 共存下、 $2.5 \times 10^{-4} M$ の $K^+$ の定量が相対誤差3%以内で可能であるが、より高濃度の $Na^+$ が共存する場合測定に支障を来すため、さらに測定条件を検討する必要がある。

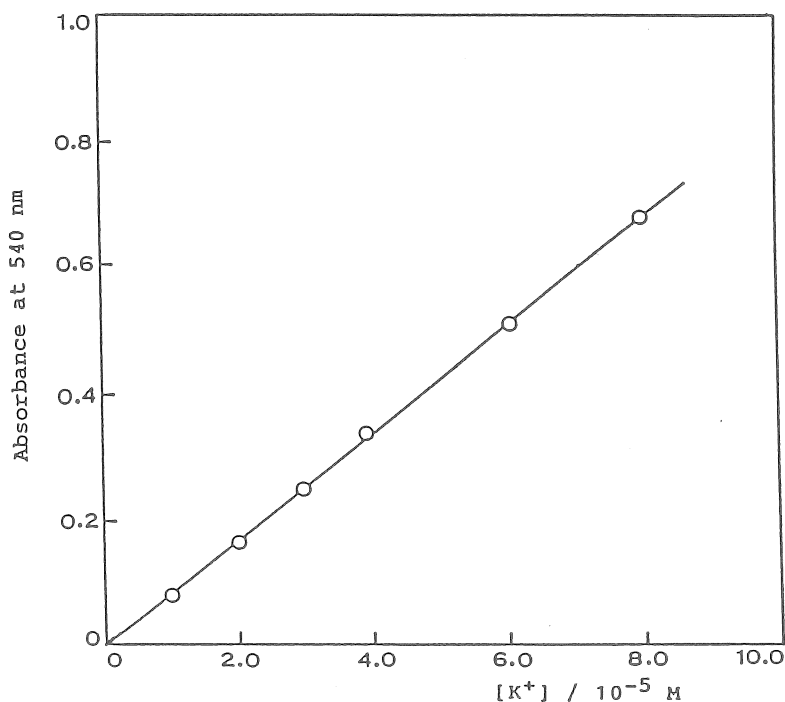


Fig. 5

Calibration plots for  $K^+$  with 1,2-dichloroethane

Organic phase : [2a] =  $1.0 \times 10^{-3} M$   
 Aqueous phase : pH 9.95

また、これらの試薬はプロトン解離型の発色団を持つため、プロトンを解離して生じた陰イオン部分と金属イオンとの相互作用による錯体の安定化が起こる反面、金属イオン錯形成能が水相中のpHの影響を受けるため、水相は緩衝溶液でpHを一定に保たねばならない。この問題は、プロトン解離型発色団の代わりに非イオン性の金属イオン配位能を持つオキサゾール、チアゾール系等の発色団を付与し、さらに、対陰イオンの働きをする極めてプロトン解離しやすいカルボキシル基などの置換基部分をクラウン環周辺に配置することで解決できるものと考え、この種の化合物の開発を行っている。

測定システムに関しては、バッチ式の抽出では多数のサンプルの測定時に多量の試薬を要し、測定操作が煩雑である上、少量のサンプルでは測定が困難な場合がある。そこで、バッチ式に代わる抽出定量システムとして、比色試薬を含む可塑性高分子膜を感応膜とするオプティカルセンサーが考えられる。このシステムでは、センサー部分が小型化できるため、試料、試薬共に少量でよく、イオン選択性電極同様、流れ系(フローインジェクション法など)への応用にも適している。現在は、主に18-クラウン-6誘導体である2aを用いてオプティカルセンサーに関する研究を進めている。

#### 参考文献

- 1) 例えば, "Cation Binding by Macrocycles", Edited by Y. Inoue and G. W. Gokel, (1990), Marcel Dekker, Inc., New York; 「クラウン化合物-その特性と応用-」平岡道夫 (1978), 講談社 等の文献と, その参考文献
- 2) H. G. Lohr and F. Vogtle, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985).
- 3) M. Takagi and K. Ueno, *Top. Curr. Chem.*, **121**, 39 (1984).
- 4) K. Kimura, M. Tanaka, S. Iketani and T. Shono, *J. Org. Chem.*, **52**, 836 (1987).
- 5) R. Ungaro, B. E. Haj and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198 (1976).
- 6) H. Nakamura, M. Takagi and K. Ueno, *Talanta*, **26**, 921 (1979).
- 7) K. Kimura, T. Maeda and T. Shono, *Talanta*, **26**, 945 (1979).
- 8) Y. Inoue, Y. Liu, L.-H. Tong, A. Tai and T. Hakushi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1556.

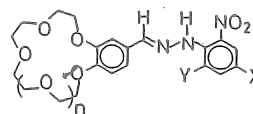
## Studies on Separation and Determination of Alkali Metal Ions using Crown Compounds

Hidefumi Sakamoto, Hiroki Goto, Kunio Doi and Makoto Otomo  
Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology  
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466

### Summary

Crown compounds, which are macrocyclic polyethers, are known to complex with particular cations selectively. The objects of this study are to develop novel crown compounds, having selectivities for particular alkali metal ions, with a proton-dissociable chromogenic group and to use the compounds for highly selective and sensitive determination of the cations. In this report, we describe the syntheses of novel chromogenic crown compounds shown in Figure and the solvent extraction behaviors of the compounds for alkali metal ions as the basic information required to obtain high ion-selectivity upon the solvent extraction using crown compounds.

Benzo-15-crown-5 and -18-crown-6, 1a-c and 2a-c, respectively, have substituted



hydrazone groups not only as a chromophore but a potential anionic site. We observed spectrophotometrically that the ion-selectivities for both 1a and 2a on

	n	X	Y		n	X	Y
<u>1a</u> :	1	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	<u>2a</u> :	2	NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
<u>1b</u> :	1	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	<u>2b</u> :	2	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
<u>1c</u> :	1	NO <sub>2</sub>	H	<u>2c</u> :	2	NO <sub>2</sub>	H

the solvent extraction using 1,2-dichloroethane as an extraction solvent were decreased in the order  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ . While the mixtures of 1:1 (crown ether: metal ion) and 2:1 complexes of the cations, such as  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  and  $Cs^+$ , were extracted by using the benzo-15-crown-5 derivatives 1a and 1b, 2:1 complex was predominantly formed. On the other hand, it was realized that the benzo-18-crown-6 derivative, 2a and 2b, formed only 1:1 complexes with the cations except for  $Cs^+$ . The extraction selectivity ratios of 2a and 2b for  $K^+$  over  $Na^+$  were about 100 and 160, respectively.

When chloroform, which has lower dielectric constant than that of 1,2-dichloroethane, was used as an extraction solvent, 2a formed mixtures of 1:1 and 2:2 complexes with  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  and  $Cs^+$ . Especially,  $K^+$  and  $Rb^+$  were extracted as 2:2 complexes overwhelmingly and  $K^+$  selectivity against  $Na^+$  in this case was much higher than that in the case using 1,2-dichloroethane.