

光応答性クラウンエーテルを用いる金属イオン抽出における分離効率の光増幅

和歌山大学システム工学部精密物質学科教授 木村 恵一



1 はじめに

照射により化合物の構造とともに吸収スペクトルが変化し、別の波長の光または熱により元の構造に戻る現象は、

フォトクロミズムと呼ばれ、その化合物をフォトクロミック化合物という。フォトクロミック有機化合物の光誘起構造変化には、シス-トランス異性化、閉環-開環反応、イオン化（分子内、分子間）などがあるが、なかでもフォトクロミズムによってイオン化する系は、電気的に中性の分子とイオン性分子との間の構造変化によって分子に大きな物性変化をもたらす。光による物性制御にしばしば用いられる。光イオン化フォトクロミック化合物の代表例としてスピロピラン誘導体やマラカイトグリーン誘導体がある。前者は分子内イオン化（図1）を、後者は分子間イオン化（図2）を行う。スピロベンゾピラン誘導体では、電気的に中性なスピロピラン構造が双性イオンのメロシアニン構造に異性化することで分子自体の極性が大きく変化する特徴を持ち、また、その異性化に伴い吸収スペクトルが顕著に変化する。

一方、大環状配位子のクラウンエーテルは、金属イオンを選択的に捕捉し、非極性溶媒に可溶化するため、金属イオンの分離・分析に今や欠かせない試薬となっている。クラウンエーテルにフォトクロミック置換基を導入した化合物、すな

わち、フォトクロミッククラウン化合物では、フォトクロミズムなどの光物性とクラウンエーテル環の金属イオン錯形成能が相互に影響を及ぼし、これまで認められなかった興味ある物性を発現する。近年、光、熱、磁場、電場などを外部場とする分離・分析化学は、分離・分析効率向上の観点から注目を集めているが、我々の研究室では、光応答性イオノフォアとして新規なフォトクロミッククラウン化合物を分子設計し、その光物性ならびに金属イオン錯形成能を調べた上、分離・分析化学への応用研究を行い、その感度や選択性の光増幅を目指してきた。

2 光異性化に伴う金属イオン錯形成能の変化

モノアザクラウンエーテルにスピロベンゾピラン部位を導入した、いわゆるクラウン化スピロベンゾピラン誘導体^{1),2)}と、ジアザクラウンエーテルに2つのスピロベンゾピラン部位を備えたクラウン化ビス(スピロベンゾピラン)2の照射下における金属イオン錯形成能について詳細に検討した。一般にスピロベンゾピラン部位は、紫外光照射によりスピロピラン体からメロシアニン体に異性化するが、遮光下（暗時）においても、クラウンエーテル部位が金属イオンと錯形成するとメロシアニン体に異性化する。化合物1（ $n=1$ ）は12-クラウン-4部位を持つために、 Li^+ と安定な錯体を形成することが知られており、過塩素酸リチウムを含むアセトニトリル溶液と、それに1

（ $n=1$ ）またはN-ベンジル-12-クラウン-4を溶解させた溶液の $^7\text{Li-NMR}$ を暗時において測定した結果、1（ $n=1$ ）を添加した溶液のNMRシグナルがN-

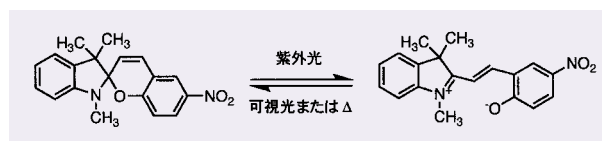


図1 スピロピラン誘導体の光異性化反応

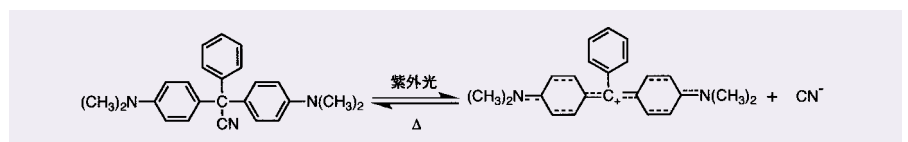


図2 マラカイトグリーン誘導体の光異性化反応

著者略歴

1971年 大阪大学工学部応用化学科卒業
 1973年 大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻修士課程修了
 1976年 大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了
 大阪大学工学部助手
 1980～1981年 ニューヨーク州立大学（シラキュース）博士研究員（文部省在外研究員）
 1981年 日本分析化学会 奨励賞受賞
 1987年 大阪大学工学部講師
 1992年 大阪大学工学部助教授
 1998年 和歌山大学システム工学部教授
 2001～2002年 日本分析化学会近畿支部副支部長
 2003年 日本分析化学会近畿支部支部長
 2004～2007年 和歌山大学地域共同研究センター長 併任
 2007年 和歌山大学評議員 併任
 日本分析化学会 学会賞受賞
 現在 和歌山大学システム工学部精密物質学科ナノテクノロジー系 教授

主な研究領域

分析化学、機能有機材料化学
 主な研究テーマ/ホスト ゲスト化学に基づく機能性有機化合物の設計・合成ならびに分離・分析化学のおよび材料化学的な応用

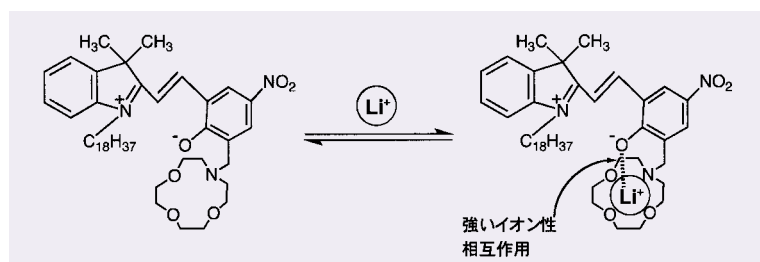


図3 クラウン化スピロベンゾピラン1 (n=1) とLi⁺の錯形成反応

ンジル-12-クラウン-4を加えたものより大きく低磁場シフトした¹⁾. 1 (n=1)の添加に伴う⁷Li-NMRにおける大きな低磁場シフトは、クラウンエーテル部位とLi⁺との錯形成に加えて、1 (n=1)が開環して生じたメロシアニン体のフェノレートイオンとLi⁺との強いイオン相互作用によるものと解釈できる(図3). また、1 (n=1)と過塩素酸リチウムを含むアセトニトリル溶液に可視光を照射した後に⁷Li-NMR測定を行ったところ、クラウンエーテル部位(N-ベンジル-12-クラウン-4)のみによる錯形成を示唆するピークが得られた. これは、フェノレートイオンがLi⁺と強く相互作用しているメロシアニン体が可視光照射によってスピロピラン体に逆異性化してフェノレートイオンが消失したためである.

スピロベンゾピラン部位を2つ持つクラウン化合物では、どのような金属イオン錯形成挙動を示すのか興味深い. 18-クラウン-6ビス(スピロベンゾピラン)2 (n=2)とLi⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, La³⁺, Eu³⁺の硝酸塩を含むアセトニトリル溶液の暗時におけるエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)の結果、電荷の最も大きいLa³⁺との錯体のスペクトルピークが最大となった. その比較実験として、2 (n=2)の代わりにジアザ-18-クラウン-6を加えた溶液のESI-MS測定では、Na⁺やK⁺との錯体の強いピークが現れ、La³⁺錯体由来のピークは観測されなかった. このことは化合物2 (n=2)が電荷の大きな金属イオンと安定な錯体を形成することを示しており、メロシアニン部位のフェノレートイオ

ンとの強いイオン性相互作用を裏付けるものである. さらに興味深いことに、化合物2 (n=2), K⁺, La³⁺を含む溶液に可視光を照射した直後にESI-MS測定を行うと、La³⁺錯体の強度が減少し、代わりにK⁺錯体の強度が増加することを認めた(図4). すなわち、クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)2 (n=2)は、可視光の照射/遮断により、その錯形成能反応において多価-1価金属イオン間のスイッチングが可能であることを示している^{3, 4, 5)}.

トリフェニルメタンにクラウンエーテル部位を付与した誘導体、すなわち、クラウン化マラカイトグリーン誘導体3およびビスクラウン化マラカイトグリーン誘導体4について、暗時と可視光照射下におけるアルカリ金属イオン錯形成能をESI-MSで検討した⁶⁾. アザクラウンエーテル部位を2つ有する化合物4と過塩素酸カリウムを含むメタノール溶液のESI-MSでは、暗時においてK⁺錯体([4 + K]⁺)のピークのみが認められたが、紫外光(240-500 nm)照射下ではこのピークは完全に消失し、シアン化物イオンが解離した[4-CN]⁺のみのピークが得られた(図5, 金属イオン錯形成能の“完璧な”光スイッチング). これは、暗時には2つのクラウン環でK⁺を挟み込むようにサンドウィッチ錯体を形成し安定化

していたものが、紫外光照射によりシアノ基を解離することで共役構造なりクラウン環相互の距離が離れるとともに、正電荷の生成によりK⁺との斥力が生じて錯形成能が顕著に低下したためと考えられる(図6, 下図). 15-クラウン-5環を1つ持つ化合物3においても、暗時には安定なNa⁺錯体を生成するが、紫外光照射によりシアン化物イオンが解離すると陽電荷が非局在化してキノイド構造を取ることで、Na⁺との間に斥力が生じ、錯形成能は低下する(図6, 上図). しかし、静電的な斥力は、3の系ではあまり顕著ではなく、その金属イオン錯形成の光スイッチングは完璧なモノではない.

3 金属イオン抽出の光制御

前述のように、クラウン化スピロベンゾピランでは、そのクラウンエーテル部位と錯形成した金属イオンと、メロシアニン体のフェノレートイオンとの相互作用により金属イオン錯形成能

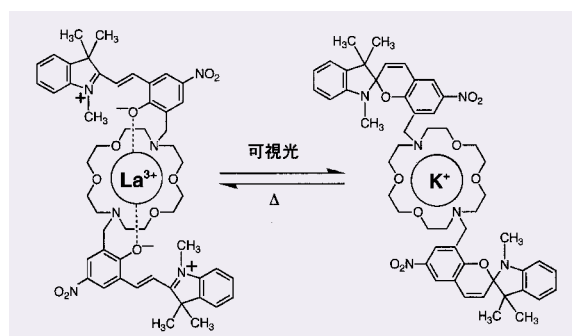


図4 クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)2 (n=2)の金属イオン錯形成反応における多価-1価金属イオン間のスイッチング

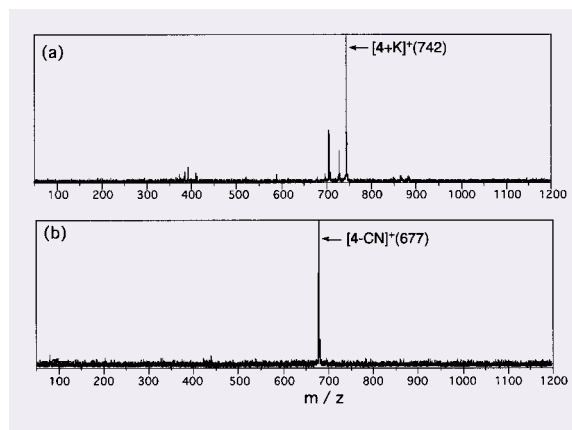


図5 ビスクラウン化マラカイトグリーン4とKClO₄を含むアセトニトリル溶液のESI-MSスペクトル

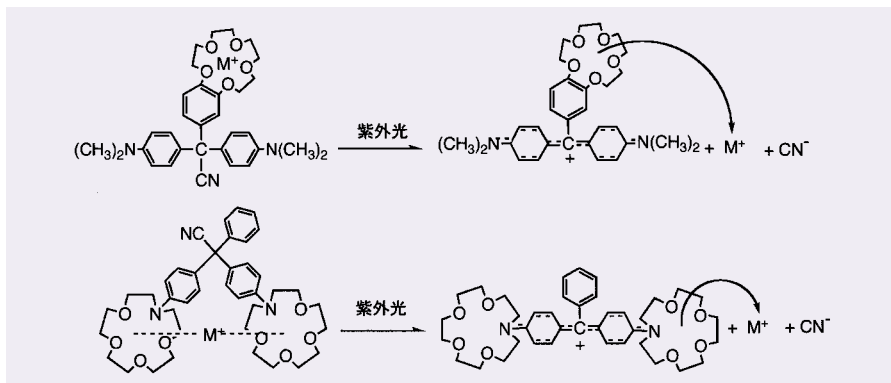


図6 クラウン化マラカイトグリーン3(上)および4(下)の金属イオン錯形成の光制御

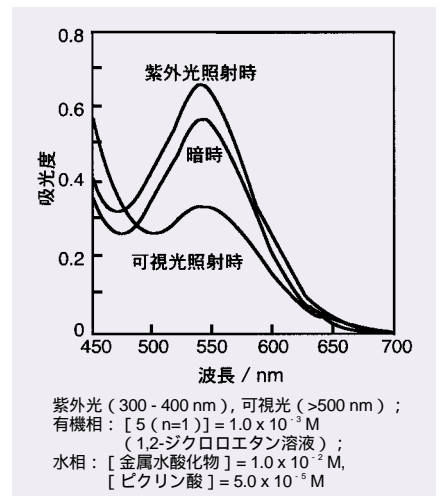


図8 脂溶性クラウン化スピロベンゾピランによるLi⁺の溶媒抽出における光照射効果

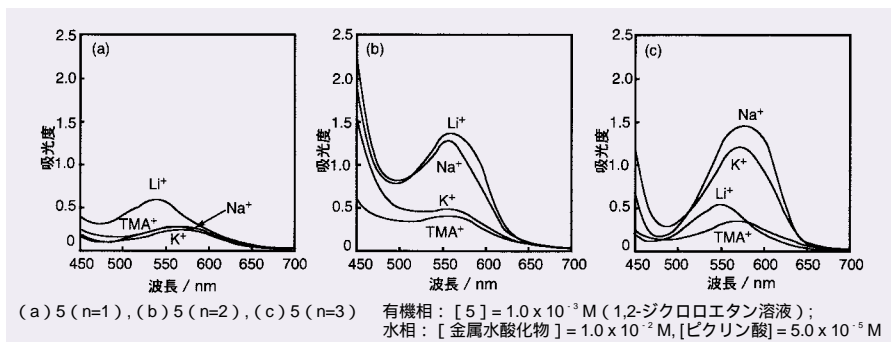


図7 脂溶性クラウン化スピロベンゾピランによるアルカリ金属イオンの溶媒抽出時(暗時)における有機相の吸収スペクトル変化

が顕著に向上する。また、クラウン化スピロベンゾピランは金属イオンと錯形成することで、前述のように暗時においてもスピロピラン体からメロシアニン体に異性化して可視領域にメロシアニン体由来の吸収ピークを持つために、液-液抽出により金属イオンを抽出した際の有機相の吸光度変化から金属イオン抽出率を求めることができる。すなわち、金属イオン抽出-光度定量試薬としての機能も有する^{9,10)}。脂溶性部位としてオクタデシル基を持つクラウン化スピロベンゾピラン誘導体5 (n=1) の1,2-ジクロロエタン溶液によるアルカリ金属イオン水溶液からの液-液抽出実験を暗時において行った。図7のように、12-クラウン-4部位を有する化合物5 (n=1) はLi⁺抽出時に最も大きなメロシアニン吸光度を示し、その他のイオンではNa⁺抽出時にわずかに吸光度変化が見られるに過ぎない。モノアザ-15-クラウン-5はNa⁺選択性を有することが知られているが、このクラウン環を備えた化合物5 (n=1)

を抽出剤として液-液抽出を行った場合、Na⁺よりLi⁺について吸光度が増加している。また、モノアザ-18-クラウン-6を備えた5 (n=3) を用いると、本来極めて高い選択性を示すK⁺ではなく、Na⁺の抽出時に吸光度が最大となっている。これらの結果も、金属イオンとクラウンエーテル部位との錯形成時に、スピロピラン体からメロシアニン体に異性化して生じたフェノレートイオンが、電荷密度の高い金属イオンと、より強く相互作用することを示している。また、化合物5 (n=1) により光照射時にLi⁺の液-液抽出を行ったところ図8のような結果が得られた。すなわち、暗時と比べて紫外光照射時にはLi⁺抽出能が増し、可視光照射時には逆に減少した。図9に示すように、紫外光照射時には予

めスピロピラン体からメロシアニン体に異性化するために液-液界面において金属イオン錯形成能が増して抽出性が向上する。一方、可視光を照射することで、スピロピラン体が保持され、液-液界面でのLi⁺錯形成時にクラウンエーテル部位とのみ錯形成してメロシアニン体由来のフェノレートイオンとの相互作用が寄与しないために、暗時や紫外光照射時と比べて抽出能が低下するものと考えられる。

2つのスピロベンゾピラン部位を有

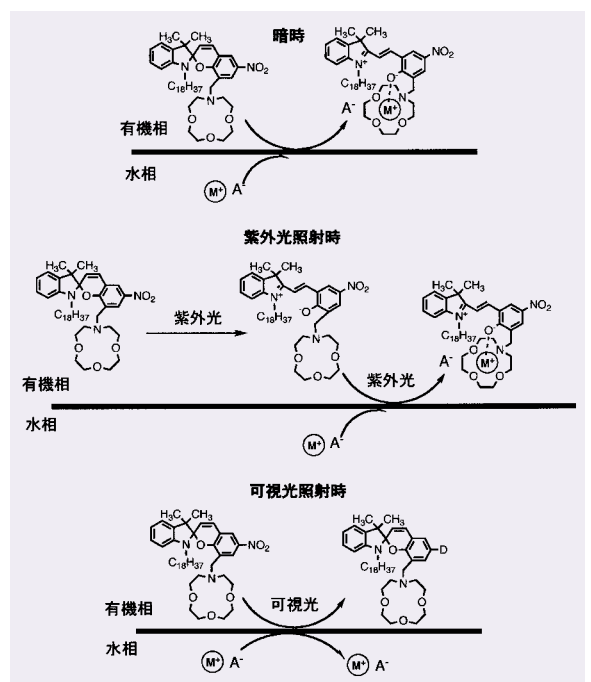


図9 クラウン化スピロベンゾピランによる金属イオン溶媒抽出における抽出機構(暗時および光照射時)

する化合物2 ($n=1, 2$) によるアルカリ金属とアルカリ土類金属イオンの液相抽出も行った。化合物2 ($n=1$) では Li^+ 抽出時に吸光度が最大になり、 Ca^{2+} 抽出時もほぼ同程度の吸光度変化が見られた。しかし、抽出金属イオンの種類によってメロシアニン吸収の吸収極大波長が大きく異なるため、どのイオンの抽出-光度定量でも、それぞれ特有の最大吸収波長で吸光度を測定することで相互の妨害を抑えることができる。また、クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)でも光照射により金属イオン抽出能が増加するので、抽出-光度定量を高感度化できる。ただし、この抽出-光度定量をバッチ法(つまり、光照射しながら溶媒抽出した後、有機相を分離し、光度定量する方法)では、データの再現性が乏しい。再現性の高い測定結果を得るため、化合物2 ($n=1$) を抽出比色試薬とする Li^+ の抽出-光度定量/フローインジェクション分析(FIA)を暗時と紫外光照射下で行った¹¹⁾。暗時と紫外光照射時には、紫外光照射時において金属イオン抽出に基づく吸光度の顕著な増加は認められたものの、そのベースラインも上昇するために、検出器を紫外可視吸光度計から電導度検出器に換えることでベースラインの上昇を抑制し、同様の測定を行った(図10)。その結果、紫外光照射により Li^+ 抽出能が暗時と比べて

3倍近く向上し、紫外光照射下で検量線を作成することで、抽出/FIAにおいて顕著な検出感度の向上が達成された。

金属イオン抽出時におけるイオン選択性の多様性と高感度を目指して、複数のスピロベンゾピラン部位を持つクラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)6および7を分子設計・合成した¹²⁾。暗時と紫外光照射時の Ag^+ と Cu^{2+} の各イオンに対するクラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)の抽出能を、抽出/FIA-原子吸光分析により調べたところ、暗時には Ag^+ が、紫外光照射時には Cu^{2+} がより顕著に抽出され、抽出選択性の光制御(スイッチング)が可能であることを認めた(図11)。最近、分子動力学計算により、クラウン化スピロベンゾピランによる金属イオン抽出をシミュレーションし、実験結果と良く一致することも確認している¹³⁾。

4 まとめ

本稿では、クラウンエーテル部位を備えたフォトクロミック化合物について、紙面の都合で、光機能性物質としての分析化学的な応用例のごく一部しか紹介できなかったが、金属イオン液相輸送の光制御や¹⁴⁾長鎖アルキル基を有するフォトクロミック化合物を含むミセル¹⁵⁻¹⁸⁾やベシクル¹⁹⁾による物質分離も分離・分析効率の光増幅の展開として重要である。また、フォトクロミック化合物の分子間相互作用の原子間力顕微鏡による観察も²⁰⁾、分子レベルでの分離・分析のアプローチとして期待され、

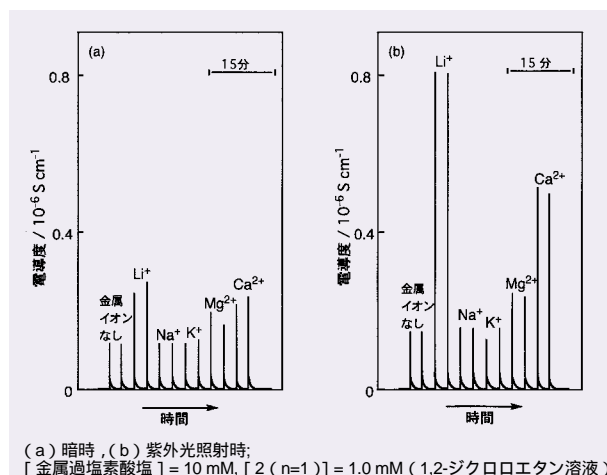


図10 クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)2 ($n=1$) を抽出剤とする抽出/FIA

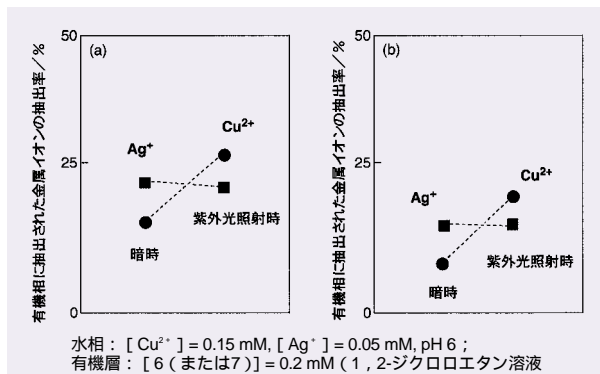


図11 クラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)6 (a)と7 (b)の Ag^+ および Cu^{2+} に対する抽出選択性の光スイッチング

現在、研究を進めている。今後、さまざまな金属イオン錯形成部位を備えたフォトクロミック化合物が分子設計され、より高効率な分離・分析への応用が展開されることを期待する。

文献

- 1) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 613.
- 2) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.*, 96, 5614 (1992).
- 3) K. Kimura, T. Utsumi, T. Teranishi, M. Yokoyama, H. Sakamoto, M. Okamoto, R. Arakawa, H. Moriguchi, Y. Miyaji, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2452 (1997).
- 4) K. Kimura, H. Sakamoto, S. Kado, R. Arakawa, M. Yokoyama, *Analyst (Cambridge)*, 125, 1091 (2000).
- 5) M. Nakamura, T. Fujioka, H. Sakamoto, K. Kimura, *New J. Chem.*, 26, 554 (2002).
- 6) M. Nakamura, K. Takahashi, T. Fujioka, S. Kado, H. Sakamoto, K. Kimura, *Am. Soc. J. Mass Spectrom.*, 14, 1110 (2003).
- 7) K. Kimura, R. Mizutani, M. Yokoyama, R. Arakawa, G. Matsubayashi, M. Okamoto, H. Doe, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2062 (1997).
- 8) K. Kimura, R. Mizutani, M. Yokoyama, R. Arakawa, Y. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5448 (2000).
- 9) K. Kimura, S. Kanakogi, M. Yokoyama, *Anal. Sci.*, 12, 399 (1996).
- 10) H. Sakamoto, T. Yokohata, T. Yamamura, K. Kimura, *Anal. Chem.*, 74, 2522 (2002).
- 11) 中村 允, 藤岡岳史, 坂本英文, 木村恵一, *分析化学*, 52, 419 (2003).
- 12) M. Nakamura, H. Sakamoto, K. Kimura, *Anal. Sci.*, 21, 403 (2005).
- 13) H. Iwamoto, H. Sakamoto, K. Kimura, *J. Computer Aided Chem.*, 7, 1 (2006).
- 14) H. Sakamoto, H. Takagaki, M. Nakamura, K. Kimura, *Anal. Chem.*, 77, 1999 (2005).
- 15) H. Sakamoto, M. Tanaka, K. Kimura, *Chem. Lett.*, 2000, 928.
- 16) R. M. Uda, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78 (10), 1862 (2005).
- 17) K. Takumi, H. Sakamoto, R. M. Uda, Y. Sakurai, H. Kume, K. Kimura, *Colloid & Surfaces, A*, 301, 100 (2007).
- 18) H. Sakamoto, T. Yamamura, K. Takumi, K. Kimura, *J. Phys. Org. Chem.*, 20, 900 (2007).
- 19) R. M. Uda, D. Yamashita, Y. Sakurai, K. Kimura, *Langmuir*, 23, 7936 (2007).
- 20) S. Kado, K. Yamada, T. Murakami, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3026 (2005).