

報 文

キャピラリー電気泳動法による第四級アンモニウムイオン
と一価有機酸イオンとのイオン会合反応の解析高柳 俊夫^{®*}, 和田 栄子*, 本水 昌二*Analysis of ion-association reactions between quaternary ammonium ions
and monovalent organic anions by capillary zone electrophoresis

Toshio TAKAYANAGI, Eiko WADA and Shoji MOTOMIZU*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1,
Tsushimanaka, Okayama 700

(Received 27 December 1996, Accepted 31 January 1997)

Ion-association reactions in an aqueous solution between monovalent aromatic anions and quaternary ammonium ions were analyzed by means of the electrophoretic mobility. The electrophoretic mobility of analytes, such as phenolate, benzoate, benzenesulfonate, 1,3-benzenedisulfonate, 1- and 2- naphtholate, 1- and 2- naphthalenecarboxylate, and 1- and 2- naphthalenesulfonate, was obtained by capillary zone electrophoresis. The electrophoretic mobility of analyte anions decreased with increasing the concentrations of the quaternary ammonium ions added in migrating solutions. The change in the electrophoretic mobility was analyzed to obtain the ion-association constants (K_{ass}) by a non-linear least-squares analysis method, as well as linear-square analysis methods. The obtained ion-association constants were larger in the anions possessing naphthalene ring than in those possessing benzene ring. The values of K_{ass} became larger when more bulky cations were used as a pairing ion, indicating that the hydrophobicity of ions contributed to the ion associability. The ion associabilities of β -substituted naphthalene isomers were larger than those of the α -substituted type, which agreed with the acid-dissociation property of the anions. The difference in the K_{ass} values among functional groups was small, compared with ion-pair extraction constant (K_{ex}) of the ion associates.

Keywords : ion association; aqueous solution; capillary zone electrophoresis; quaternary ammonium ions; aromatic anions.

1 緒 言

イオン会合反応は、イオン会合抽出法をはじめとして、様々な分離・定量法に用いられている。従来二相間分配を伴う種々の分離反応は、主に分析対象イオンある

いは対イオンとなる試薬の疎水性に基づいて抽出選択性が議論されてきた。例えば、本水らはイオン会合抽出における陽イオン、陰イオンの抽出性の尺度をC値、A値で表し、置換基の寄与について考察した¹⁾。又、陰イオン性置換基のイオン会合抽出定数への寄与の大きさは、 $-\text{SO}_3^- (-9.08) > -\text{CO}_2^- (-10.38) > -\text{O}^- (-11.44)$ の序列 (括弧内はA値) であり、スルホ基の寄与が最

* 岡山大学理学部化学科: 700 岡山県岡山市津島中
3-1-1

も大きいことが示された¹⁾。

有機相あるいはそれに準じる疎水的な場への分配反応を伴わないイオン会合反応には、水溶液内でのイオン会合過程に依存した反応があり、分析化学ではイオンの沈殿分離にしばしば利用されてきた。例えば、テトラフェニルホウ酸イオン、過塩素酸イオンを用いるカリウムイオンの沈殿生成、テトラフェニルアルソニウムイオンを用いる過レニウム酸イオンの沈殿生成などが知られている。水溶液内イオン会合反応の分析化学への応用は大部分が沈殿分離であり、そのほかには分析化学的応用への展開には乏しかった。これらの沈殿反応は、その前駆反応として、イオン会合反応が伴われるものである。この種の一価—一価イオン間の水溶液内イオン会合反応は、比較的弱い相互作用であり、ほとんどの平衡定数は求められていない。水溶液内の多価イオン間のイオン会合定数は、従来、主に電気伝導度の変化を利用することによって解析され議論されてきた²⁾³⁾。

近年、キャピラリー電気泳動法の普及とともに、水溶液内イオン会合反応がイオンの分離性向上のために用いられるようになった。例えば、陽イオン性高分子電解質の添加⁴⁾、第四級アンモニウム塩の添加⁵⁾により芳香族陰イオンの異性体分離、あるいは第四級アンモニウム塩の使用による金属キレート分離^{6)~8)}について検討されている。又、分配反応を伴うイオン会合反応として、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) ミセルを用いるミセル動電クロマトグラフィーにテトラアルキルアンモニウムを添加して水溶性ビタミン類を分離している⁹⁾。しかし、これらの研究はいずれもイオン会合反応そのものを定量的に解析することを目的とするものではなかった。

著者は、水溶液内でのイオン会合反応を解析する方法として、線形式に基づく方法¹⁰⁾、非線形最小二乗法に基づく方法¹¹⁾を提案し、幾つかのスルホン酸系及びカルボン酸系の多価芳香族陰イオンと第四級アンモニウムイオンとの会合定数を決定することができた。又、メチレン鎖の会合性への寄与は、イオン会合定数の対数値として約 0.06 であり、イオン会合抽出系に比較して約 1/10 であることを示した¹¹⁾¹²⁾。しかし、一価—一価イオン間のイオン会合反応については操作法の不備から解析するに至らなかった。

本研究では、泳動液のイオン強度を極力小さくし、更に印加電圧を下げ、流れる電流密度を大幅に低下させることにより、非常にわずかの移動度の違いも再現性よく測定できる手法を開発した。又、このような条件下では、共存するカウンターイオン (counter ion) のイオン雰囲気小さくすることができ、対象イオンと対イオン

(pairing ion) の間で起こる非常に弱い相互作用も検出することができるようになった。この方法を用いることにより、今まで電気伝導度測定などの手法で解析不可能であった非常に弱い一価—一価イオン間のイオン会合性の解析を可能にした。それにより、陰イオン性置換基の位置と種類、対陽イオンの種類がイオン会合性に及ぼす寄与を明らかにすることができた。なお、本研究では 9 種類の一価有機酸イオンを用いて、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホ基の会合定数への寄与、ベンゼン環とナフタレン環の会合定数への寄与、及び対陽イオンの疎水性の寄与について主に検討することを目的とした。又、二価陰イオンの会合性との比較を行った。

2 実 験

2.1 装 置

キャピラリー電気泳動装置として、アブライドバイオシステムズ製 270A-HT を使用した。装着した溶融シリカキャピラリーはジーエルサイエンス製のものを用いた。キャピラリーのサイズは、全長 72 cm、検出器までの有効長 50 cm、内径 50 μm であり、検出部分はポリイミドコーティングを除去して製作した。測定中、キャピラリーは付属の恒温室 (35°C に設定) に保持した。日立製作所製データ処理装置 D-2500 によりエレクトロフロログラムを得て、解析に用いた。

2.2 試 薬

試料 (対象陰イオン) として用いる有機酸イオン (フェノール, BO; 安息香酸, BC; ベンゼンスルホン酸, BS; 1,3-ベンゼンジスルホン酸, *m*-BDS; 1-ナフトール, 1-NO; 2-ナフトール, 2-NO; 1-ナフトエ酸, 1-NC; 2-ナフトエ酸, 2-NC; 1-ナフタレンスルホン酸, 1-NS; 2-ナフタレンスルホン酸, 2-NS) は、東京化成製のものを用いた。スルホン酸類はナトリウム塩をそのまま用い、ほかは等モル量の水酸化ナトリウムで中和溶解した後に使用した。泳動液の緩衝剤成分である水酸化ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム (borax)、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムは和光純薬製特級品を用いた。イオン会合試薬の臭化テトラメチルアンモニウム (TMA^+Br^-)、臭化テトラブチルアンモニウム (TBA^+Br^-)、臭化テトラミルアンモニウム (TAA^+Br^-) は東京化成製のものを減圧乾燥した後に用いた。以後、第四級アンモニウムイオンを Q^+ 、有機酸イオンを電荷に従って A^- あるいは A^{2-} で表記する。その他の試薬は、特に断らない限り特級品を用いた。

2・3 測定及び解析

最終的に用いた泳動液には, 5 mM の水酸化ナトリウム (pH 11.7) を採用し, これにイオン会合反応を調べる対イオンとして第四級アンモニウムイオン (臭化物塩) を所定量添加した. 6 種類 (ナフタレン誘導体) あるいは 4 種類 (ベンゼン誘導体) の有機酸イオン (各 1×10^{-5} M) を含む溶液を試料として用い, 装置に付属した減圧システムでアノード側から 3 秒間キャピラリーに注入した (注入体積: 約 9 nl). 注入後, 15 kV の電圧を印加して電気泳動分離を行い, ナフタレン環を有するものは 230 nm で, ベンゼン環を有するものは 210 nm で, カソード側にて吸光検出した. 電気浸透流 (EOF) をモニターするために, 試料溶液には, 非イオン性であり EOF とともに移動し, 屈折率の差を利用できるエタノールを 3% (v/v) 添加した. 次式 (1) に基づいて, 常法により電気泳動移動度 ($-\mu_{ep}$, $-\mu_{ep}'$) を求めた.

$$\mu_{ep} = \frac{L_T \cdot L_D}{V} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right) \quad (1)$$

ここで, L_T 及び L_D はキャピラリーの全長と有効長, V は印加電圧, t 及び t_0 は対象イオンの泳動時間と電荷を持たない物質の移動時間である.

なお, 本研究では, 既報^{10)~12)}よりも低い印加電圧と小さいイオン強度 ($I=0.005$ M) で実験を行うことにより電流密度の低下を図り, ジュール熱による温度上昇を極力抑えるようにした. 例えば, 既報^{10)~12)}では 20 mM の TMA⁺ を用いた場合電流は 30 μ A 程度であったが, 本研究では 10 μ A 程度であった.

3 結果及び考察

3・1 第四級アンモニウム塩の添加による移動度の変化

3・1・1 エレクトロフェログラムと分離特性 6 種類のナフタレン環を有する有機酸イオンを含む試料のエレクトロフェログラムを Fig. 1 に示す. イオン会合試薬を含まない泳動液条件では, 各イオンの分離, 陰性基の位置異性体間での分離はあまり良いとは言えない [Fig. 1, a)]. これは各イオンとも一価の陰イオンであり, 分子量に若干の違いはあるが, この違いのみでは分離できず, 更に陰性基の水和の寄与により移動度の違いはますます小さくなったものと考えられる. 水酸化ナトリウム濃度を更に増して pH を上昇させてもナフトール異性体の分離挙動には変化がなかったことから, pH 11 以上では酸解離の違いによる影響は無視できる. 泳動液にイ

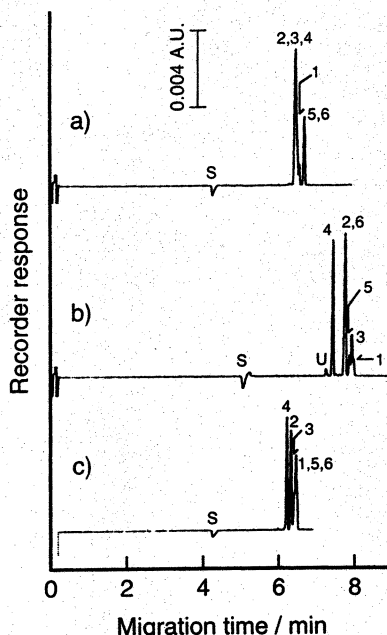


Fig. 1 Electropherograms of aromatic anions

Sample: 6 kinds of 1×10^{-5} M anions. Migrating solutions: a), 5 mM NaOH (pH 11.7); b), 5 mM NaOH (pH 11.7) + 20 mM TBA⁺ · Br⁻; c), 5 mM NaOH (pH 11.7) + 5 mM TAA⁺ · Br⁻. CE conditions: applied voltage, 15 kV; injection period, 3 s; detection wavelength, 230 nm; capillary temperature, 35°C. 1, 1-NO; 2, 2-NO; 3, 1-NC; 4, 2-NC; 5, 1-NS; 6, 2-NS; S, ethanol (EOF marker); U, unknown peak

オン会合試薬の TBA⁺ [Fig. 1, b)] あるいは TAA⁺ [Fig. 1, c)] を添加したところ, 分離挙動は大きく変化し, 泳動の順序に変化が見られた. TAA⁺ を用いた場合には高濃度でベースラインに乱れが生じた. これは沈殿生成によるものである. 反応溶液の正確な温度は, 電圧印加によるキャピラリー内温度の上昇を勘案しなければならないが, 本研究ではイオン強度を極力小さくし, 印加電圧を下げることにより, TBA⁺ · Br⁻ を 20 mM 添加しても電流値は 10 μ A 程度であった. 従って, ジュール熱発生によるキャピラリー内の温度上昇は小さいものと考えられる.

3・1・2 泳動液成分の電気泳動移動度変化への影響 イオン会合試薬として TMA⁺ を用い, その添加量増加に伴う 1-NS の電気泳動移動度変化を種々の緩衝液で検討した (Fig. 2). 1-NS の移動度 ($-\mu_{ep}$) は緩衝剤の種類により, 0.2~0.3 程度異なっている. それぞれの泳動

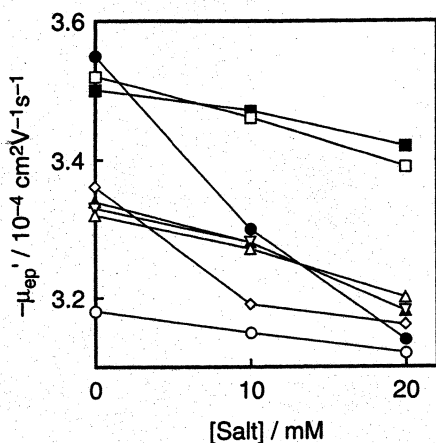


Fig. 2 Change in electrophoretic mobility of 1-NS as a function of salt concentrations

Sample solution and CE conditions are the same as in Fig. 1. Migrating buffer: ○, 10 mM borax (pH 9.2, ionic strength $I=0.020$ M); ●, □, ■, 5 mM NaOH (pH 11.7, $I=0.005$ M); ◇, 10 mM phosphate (pH 11.8, $I=0.037$ M); △, 10 mM carbonate (pH 9.4, $I=0.020$ M); ▽, 10 mM carbonate (pH 9.9, $I=0.022$ M); ▲, 10 mM carbonate (pH 10.8, $I=0.026$ M). Salts added in the migrating solution: ○, ●, ◇, △, ▽, ▲, $\text{TMA}^+ \cdot \text{Br}^-$; □, NaBr; ■, KBr

液における緩衝剤のイオン強度 (I) は、四ホウ酸ナトリウムで $I=0.02$ M、リン酸、炭酸緩衝液で $I=0.02 \sim 0.04$ M、水酸化ナトリウム溶液で $I=0.005$ M である。明らかに I の最も小さい NaOH で移動度は最も大きくなっているが、必ずしもイオン強度の大きさだけでは移動度の大きさを論じることはできない。リン酸、炭酸緩衝液を用いた場合には、イオン強度は四ホウ酸を用いた場合に比べ等しいか又は大きい、1-NS の移動度 ($-\mu_{ep}$) は大きい。これは、多価イオンが存在すると、その回りに形成されるカウンターイオンによるイオン雰囲気が増大し、目的対象としている 1-NS の回りのイオン雰囲気が相対的に小さくなり、移動しやすくなるためと考えられる。四ホウ酸ナトリウム溶液 (pH 9.2)、リン酸緩衝液 (pH 11.8)、及び種々の pH の炭酸緩衝液では TMA^+ の濃度変化 (0~20 mM) による 1-NS の移動度変化は約 0.1 以下と小さく、NaOH 溶液における NaBr, KBr とほぼ同程度である。NaOH (pH 11.7) 溶液で TMA^+ が存在するとき 1-NS の移動度変化が他の場合に比べてやや大きい。このような大きな移動度変化は、他の一価陰イオンにおいても見られた。これは、 Na^+ と OH^- を用いてイオン強度を 0.005 M と極力小

さくしたことにより、1-NS の回りに Na^+ によって形成されるイオン雰囲気が小さくなり、この結果対イオンの TMA^+ が近づきやすくなり、非常に弱いイオン会合も検出できるようになったと考えられる。泳動液に添加する電解質として NaBr, KBr を検討したが、1-NS の移動度変化は小さい。各泳動液とも電流は 20 μA 以下であり、ジュール熱の影響は小さいものと考えられる。 TMA^+ を添加した場合のこれらの移動度変化は、0.005 M NaOH 溶液以外ではイオン会合定数を決定できるほど大きなものでなく、一価陰イオンと TMA^+ とのイオン会合定数を求めることはできなかった。イオン会合試薬として TBA^+ を用いた場合には、四ホウ酸ナトリウム¹¹⁾と NaOH でほぼ同じ程度の移動度の変化を示し、緩衝液成分の違いによる影響は認められなかった。従って、第四級アンモニウムイオンをイオン会合試薬として用いる一価一価イオン会合反応の解析を目的とする本研究では、イオン雰囲気の低下と電流密度の低減化、そして有機酸イオンの水酸基の解離能を考慮して、5 mM の NaOH 溶液を使用することにした。いずれにしても、緩衝剤の違いによる移動度の違いはイオン会合による移動度変化に比べて小さいが、非常に弱いイオン会合性を解析するためには、極力反対イオン濃度を低下させることが重要である。

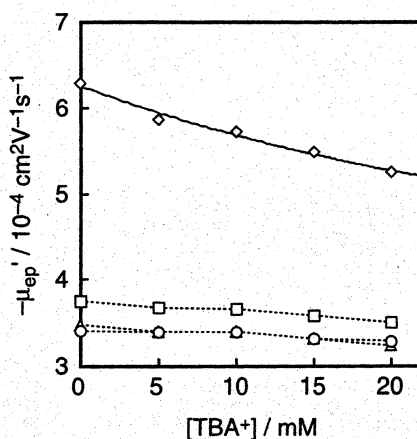


Fig. 3 Change in electrophoretic mobility of anions of benzene derivatives as a function of TBA^+ concentrations

Sample solution: 4 kinds of 1×10^{-5} M anions. CE conditions and migrating buffer solution are the same as in Fig. 1. b), except for TBA^+ concentrations. ○, BO; △, BC; □, BS; ◇, *m*-BDS

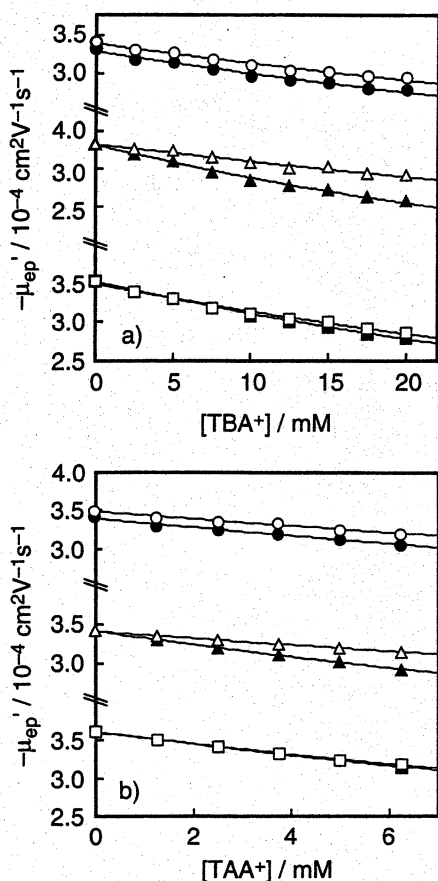


Fig. 4 Change in electrophoretic mobility of anions of naphthalene derivatives as a function of Q^+ concentrations

Sample solution, migrating solution, and CE conditions are the same as in Fig. 1, except for Q^+ concentrations. Q^+ : a), TBA^+ ; b), TAA^+ . ○, 1-NO; ●, 2-NO; △, 1-NC; ▲, 2-NC; □, 1-NS; ■, 2-NS

3・1・3 疎水性イオン会合試薬の添加による電気泳動移動度の変化 疎水性の高いイオン会合試薬を用いた場合の移動度変化を Figs. 3, 4 に示した。一価イオン (BO, BC, BS) よりも二価イオン (m -BDS) で移動度の変化率が大きく、ベンゼン誘導体よりもナフタレン誘導体で移動度の変化率が大きい。これらはそれぞれ、静電相互作用、及び疎水性相互作用の寄与と考えられる。又、かさ高い陽イオンで移動度変化が大きいことから疎水性の寄与が考えられる。

3・1・4 酸解離特性に基づく分離特性 有機酸イオンの相互分離を向上させるためには、Fig. 5 に示すよう

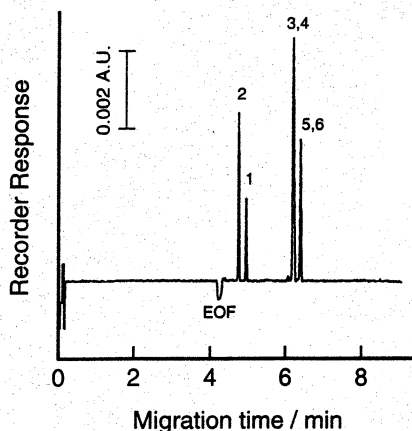


Fig. 5 Electropherogram of aromatic anions with borax buffer

Sample solution and CE conditions are the same as in Fig. 1. Migrating solution: 10 mM borax (pH 9.2). 1, 1-NO; 2, 2-NO; 3, 1-NC; 4, 2-NC; 5, 1-NS; 6, 2-NS; S, ethanol (EOF marker)

に酸解離定数の差を利用する方法も有効である。ナフトールにおいては水素イオン付加反応が進行するに従って電気泳動移動度が小さくなるが、 α -ナフトールの見掛けの電気泳動移動度は β -ナフトールのそれよりも大きくなっている。これは、 α -ナフトールの酸解離定数 ($pK_a=9.34$) は β -ナフトールのそれ ($pK_a=9.51$) よりも小さく¹³⁾、解離している割合が大きいためである。同様に、pH 5 付近ではナフトエ酸異性体の分離も可能となる。 α -ナフトエ酸 ($pK_a=3.70$) は β -ナフトエ酸 ($pK_a=4.17$) よりも解離している割合が大きく、 α -ナフトエ酸の泳動には β -ナフトエ酸よりも長時間を要する。しかし、強酸に属するナフタレンスルホン酸イオンの異性体分離は pH 調節のみでは不可能である。

3・2 イオン会合反応の解析

3・2・1 非線形最小二乗法によるイオン会合定数の決定法 本研究で用いた泳動液の pH は 11.7 であり、用いた有機酸はすべて泳動液中では 99% 以上酸解離して、一価あるいは二価の陰イオンとして存在する。有機酸イオン (A^{n-} , $n=1, 2$) とイオン会合試薬 (Q^+) との間で 1:1 のイオン会合反応を予想し、それらのイオン会合反応と会合定数は、次式 (2), (3) で与えられるものとする。



Table 1 Ion association constants of anions

Cation	$\log K_{\text{ass}}^{\text{a)}}$									
	BO	BC	BS	<i>m</i> -BDS	1-NO	2-NO	1-NC	2-NC	1-NS	2-NS
TMA ⁺ b)	—	—	—	—	0.75±0.20	0.79±0.08	0.64±0.10	0.71±0.23	0.74±0.19	0.74±0.19
TBA ⁺ b)	0.3±0.5	0.5±0.3	0.5±0.2	—	0.91±0.11	0.98±0.11	0.87±0.12	1.17±0.06	1.06±0.11	1.13±0.06
TBA ⁺ c)	0.3±0.5	0.5±0.3	0.5±0.2	1.18±0.14	0.92±0.11	1.00±0.12	0.88±0.12	1.21±0.05	1.08±0.11	1.16±0.05
TBA ⁺ d)	—	—	—	—	0.89	0.95	0.86	1.16	1.03	1.11
TBA ⁺ e)	—	—	—	—	1.64	1.94	1.21	1.49	1.72	1.59
TBA ⁺ f)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.13±0.14	1.18±0.10
TAA ⁺ b)	—	—	—	—	1.15±0.13	1.25±0.10	1.14±0.03	1.43±0.02	1.33±0.05	1.37±0.05

a) Error: 3σ. b) Values were obtained by a least square method with $\mu_{\text{epIA}}=0$ using Eq. (5). c) Values were obtained by a least square method using Eq. (5), when μ_{epIA} was also optimized d) Values were obtained according to the plots of Eq. (7). e) Values were obtained according to the plots of Eq. (8). f) Values were cited from ref. 11 (borax buffer, pH 9.2).

Table 2 $-\mu_{\text{ep}}$ and $-\mu_{\text{epIA}}$ values obtained in the non-linear least square method

Cation	Mobility ^{a)} /10 ⁻⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹									
	BO	BC	BS	<i>m</i> -BDS	1-NO	2-NO	1-NC	2-NC	1-NS	2-NS
$-\mu_{\text{ep}}$ b)	3.43±0.06 (3.41)	3.48±0.06 (3.47)	3.76±0.06 (3.76)	6.24±0.15 (6.28)	3.38±0.06 (3.40)	3.28±0.08 (3.32)	3.31±0.06 (3.32)	3.30±0.06 (3.32)	3.49±0.08 (3.54)	3.52±0.05 (3.54)
μ_{epIA} c)	0.04±2.47 (—)	0.03±1.47 (—)	0.03±1.23 (—)	1.97±0.93 (—)	0.07±0.69 (—)	0.10±0.67 (—)	0.05±0.70 (—)	0.23±0.32 (—)	0.12±0.60 (—)	0.22±0.31 (—)

a) Error: 3σ. Values in parenthesis are experimental results. b) Optimized values were obtained by a least square method with $\mu_{\text{epIA}}=0$ using Eq. (5). c) Optimized values were obtained by a least square method using Eq. (5).

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{Q}^+ \cdot \text{A}^{n-}]}{[\text{Q}^+][\text{A}^{n-}]} \quad (3)$$

ここで、 K_{ass} はイオン会合定数である。Q⁺ を添加したときの有機酸イオンの見掛けの電気泳動移動度 (μ_{ep}') は次式(4) で与えられる。又、Aⁿ⁻ についての物質収支と式(3) から、次式(5) が誘導される。

$$-\mu_{\text{ep}}' = \frac{[\text{A}^{n-}]}{[\text{A}^{n-}] + [\text{Q}^+ \cdot \text{A}^{n-}]} (-\mu_{\text{ep}}) + \frac{[\text{Q}^+ \cdot \text{A}^{n-}]}{[\text{A}^{n-}] + [\text{Q}^+ \cdot \text{A}^{n-}]} (-\mu_{\text{epIA}}) \quad (4)$$

$$-\mu_{\text{ep}}' = \frac{1}{1 + K_{\text{ass}}[\text{Q}^+]} (-\mu_{\text{ep}}) + \frac{K_{\text{ass}}[\text{Q}^+]}{1 + K_{\text{ass}}[\text{Q}^+]} (-\mu_{\text{epIA}}) \quad (5)$$

μ_{ep} , μ_{epIA} はそれぞれ、有機酸イオン (Aⁿ⁻)、イオン会合体 (Q⁺·Aⁿ⁻) の電気泳動移動度である。一価陽イオン—一価陰イオン間のイオン会合体は無電荷なので、式(5) の右辺第 2 項を 0 とし解析を行った。実験に

より得られる一連の Q⁺ 濃度、 $-\mu_{\text{ep}}'$ 値の組を式(4) に代入し、コンピュータを用いて実験により得られる $-\mu_{\text{ep}}'$ 値と計算値との誤差を最小にする非線形最小二乗法¹¹⁾により、 μ_{ep} , K_{ass} を最適化した。又、 μ_{epIA} を 0 としない解析も併せて行い、この場合に得られる μ_{epIA} も最適化した。

3・2・2 イオン会合定数の決定 それぞれのイオン会合系で得られた K_{ass} の値を Table 1 に、 μ_{ep} , μ_{epIA} の値を Table 2 にまとめて示した。NaOH を含む泳動液で得られた NS 異性体の TBA⁺ とのイオン会合定数は borax 緩衝液で得られた結果¹¹⁾ と同程度であり、泳動液に依存しない反応であることが示された。Figs. 3, 4 中の実線 (曲線) はイオン会合体の移動度を 0 とする非線形最小二乗法に基づくものであり、各 μ_{ep}' 値との一致は良好である。又、一価—一価間での解析で、 μ_{epIA} を 0 としない解析でも、イオン会合定数は誤差の範囲内で一致している (Table 1)。更に、Table 2 から分かるように、得られた各 μ_{ep} 値は実験値とよく一致し、各 μ_{epIA} 値は実験誤差内で 0 とみなすことができる。

これは式(2)で示されるイオン会合反応及び本法の解析法の妥当性を再確認するものである。m-BDS と TBA⁺ との反応では、生成するイオン会合体の電荷は -1 と期待されるが、得られた μ_{epIA} 値 (Table 2) は電荷・質量を考慮した移動度として妥当な値である。m-BDS で得られたイオン会合定数はナフタレンジスホン酸¹¹⁾の $10^{1.39-1.45}$ と比較して対数値で約 0.3 程度小さい。これは、ベンゼン環とナフタレン環の疎水性の違いによるものと考えられ、本研究で得られたベンゼン環とナフタレン環の差 0.4~0.6 とほぼ一致している。一価のベンゼン誘導体イオンでは移動度の変化量が小さいので K_{ass} は大きな誤差を含むが、TBA⁺ とのイオン会合定数はナフタレン誘導体、m-BDS よりも小さな値を示している。これは、低い疎水性と低電荷の観点から説明することができる。イオン会合抽出系では、イオンの抽出性の順序は、 $-\text{SO}_3^- > -\text{CO}_2^- > -\text{O}^-$ であったが、水溶液内におけるイオン会合性にはあまり大きな差異は認められない。これは、陰性基における電荷の分散による水和の効果と静電引力の効果がお互いに打ち消しあってイオン会合性の差が小さくなったものと考えられる。対陽イオンのアルキル鎖の長さによるイオン会合性をみると、明らかにアルキル鎖長が長くなるほど、すなわちイオンの疎水性が増すほど、イオン会合性が大きくなっている。この事実は、水溶液内のイオン会合性にイオンの疎水性が正の寄与をすることを示唆しており、ベンゼン環とナフタレン環の場合と一致する。しかし、いずれの場合にもイオン会合性に及ぼす寄与の差異はイオン会合抽出の場合に比べて小さい。TBA⁺ を用いる BO, BC, BS のクロロホルムへのイオン会合抽出の抽出定数値 (K_{ex} , log 値) は、それぞれ -0.30, 0.68, 1.72 である¹⁾。これらの結果と Table 1 の TBA⁺ の水溶液内イオン会合定数の結果を比較すれば、BO, BC では水溶液内イオン会合性が抽出性にかなり寄与していることが分かる。又、

$$\log K_{ex} = \log K_{ass} + \log K_D \quad (6)$$

の関係から、 $\log K_D$ (K_D : イオン会合体の分配係数) を概算すると、BO, BC, BS について、それぞれ -0.60, 0.18 及び 1.22 となり、陰イオンの水相から有機相への移行のしやすさがより明りようとなる。

3・2・3 線形解析法によるイオン会合定数の決定

キャピラリー電気泳動における相互作用を解析する方法として、幾つかの線形解析法が報告されている。例えば、SDS ミセルへの結合¹⁴⁾、タンパク-糖の反応¹⁵⁾、抗原抗体反応¹⁶⁾、基質への結合¹⁷⁾などが報告されている。

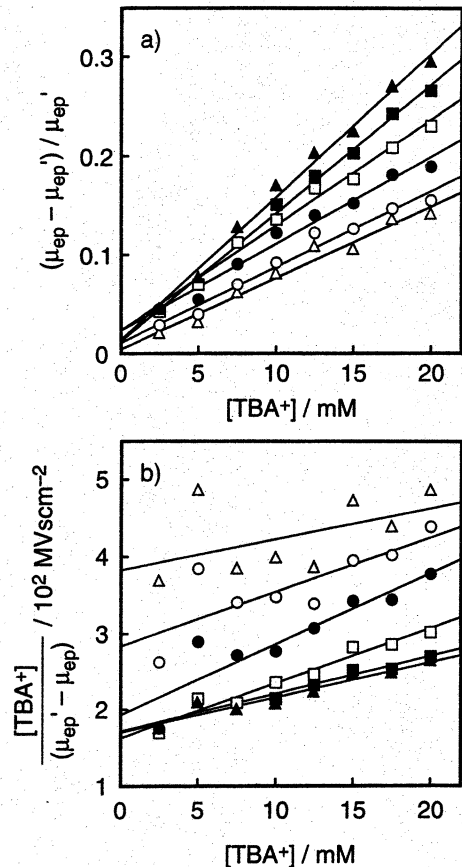


Fig. 6 Linear analysis plots for the determination of ion association constants

a), plots based on eq. (7); b), plots based on eq. (8).
○, 1-NO; ●, 2-NO; △, 1-NC; ▲, 2-NC; □, 1-NS; ■, 2-NS

本研究で扱う水溶液内イオン会合反応においても、基本式(5)を変形することにより幾つかの線形解析法が考えられる。例えば、イオン会合試薬の濃度と移動度との関係を示す式(5)より式(7)、式(8)が誘導される。

$$\frac{\mu_{ep} - \mu_{ep'}}{\mu_{ep'} - \mu_{epIA}} = K_{ass} [Q^+] \quad (7)$$

$$\frac{[Q^+]}{\mu_{ep'} - \mu_{ep}} = \frac{1}{\mu_{epIA} - \mu_{ep}} [Q^+] + \frac{1}{(\mu_{epIA} - \mu_{ep}) K_{ass}} \quad (8)$$

なお、式(7)を用いる解析法は、 $\mu_{epIA} = 0$ と近似できる系あるいは正確に μ_{epIA} を求められる系に限定される。式(7)では、 $[Q^+]$ に対して左辺の値をプロットす

れば直線の傾きからイオン会合定数が求められる [Fig. 6, a)]. Fig. 6, a) に示すように, Q^+ の低濃度域における値は大きくばらついているが, 最小二乗法で求めた直線の傾きから K_{ass} を求めると, 非線形最小二乗法で求めた結果ともほぼ一致している. 得られた K_{ass} 値を Table 1 に併せて記した. 又, 式(8)を用いる方法では, $[Q^+]$ に対して $[Q^+]/(\mu_{ep}' - \mu_{ep})$ をプロットすると傾き/切片がイオン会合定数となるが, Fig. 6, b) に示すように, 直線関係は悪く, 得られる定数は前出の二つの方法とあまり良い一致を示さない. 以上述べたように, 線形解析法では, 本研究におけるように移動度の変化が小さい場合には, Q^+ の低濃度域でのばらつきが大きくなり, 直線の切片, 傾きが求めにくく, K_{ass} の精度が悪くなるという欠点が生じる. 従って, 本研究ではイオン会合定数として非線形解析法で求めた値を利用することにした.

3・3 イオン会合定数と酸解離定数との相関

本研究で得られたイオン会合定数を比較すると, 異性体間では, ナフトール, ナフトエ酸, ナフタレンスルホン酸とも α -位置換体よりも β -位置換体のほうが大きなイオン会合定数を示す. これは, 移動度変化が β -位置換体のほうが大きい事実と一致する. 両者のイオン会合性を比較する指標として酸解離定数を用いて考察した. ナフトールの酸解離定数 (pK_a) は 9.51 (2-NO) > 9.34 (1-NO) であり¹³⁾, ナフトエ酸のそれは, 4.17 (2-NC) > 3.70 (1-NC) である¹³⁾. 酸解離しにくい (pK_a が大きい) 誘導体ほどイオン会合定数は大きくなっている. すなわち, 陰性基の塩基性が高いほど陽イオン (H^+ , Q^+) との相互作用が大きくなることを示しており, これはイオン会合性における静電相互作用の寄与を意味している.

水溶液内におけるイオン会合性について検討した. 本研究で対象としたイオン会合反応では, 陰性基の種類 ($-O^-$, $-CO_2^-$, $-SO_3^-$) によるイオン会合性の順序はイオンの抽出性の順序とほぼ一致しているが, 抽出性の差に比べてイオン会合性の差はかなり小さいことが分かった. これは, イオン会合抽出における抽出性の差は主に水相-有機相間の分配係数によることを示している. 又, 各陰イオンのイオン会合性は, 酸解離定数 (pK_a) が大きく塩基性の強い異性体ほどイオン会合性が大きいという結果を得た. これは, 静電引力の違いに基づくものと解釈された.

更に, ベンゼン環とナフタレン環を比較すると, ナフタレン環のほうが明らかにイオン会合定数が大きい. 又, 対イオンを比較すると, イオン会合性は $TMA^+ < TBA^+ < TAA^+$ となっている. これらの結果は, イオンの疎水性もイオン会合性に寄与し, 疎水性の大きいものほどイオン会合性も大きいことを示している.

本研究で対象とした一価-一価の有機酸イオン間のイオン会合反応は初めて解析されたものであり, 水溶液内のイオン会合反応を理解するために極めて革命的で重要な意味を含んでいる. 又, これらの水溶液内イオン会合反応の解析結果は, イオン会合抽出における水溶液内のイオン会合の寄与を考える上でも極めて興味深いものと考えている.

本研究は文部省科学研究補助金 (No. 08740577) により行われたものであり, 深く謝意を表します.

文 献

- 1) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- 2) C. W. Davies: "Ion Association", (1962), (Butterworths, London).
- 3) G. H. Nancollas: "Interactions in Electrolyte Solutions", (1966), (Elsevier, Amsterdam).
- 4) S. Terabe, T. Isemura: *Anal. Chem.*, **62**, 650 (1990).
- 5) 善木道雄, 行武英則, 入澤 将: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 181 (1996).
- 6) N. Iki, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi: *J. Chromatogr. A*, **652**, 539 (1993).
- 7) 本水昌二, 桑原正良, 大島光子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 621 (1994).
- 8) W. Buchberger, P. R. Haddad: *J. Chromatogr. A*, **687**, 343 (1994).
- 9) H. Nishi, N. Tsumagari, S. Terabe: *Anal. Chem.*, **61**, 2434 (1989).
- 10) T. Takayanagi, S. Motomizu: *Chem. Lett.*, **1995**, 593.
- 11) T. Takayanagi, E. Wada, S. Motomizu: *Analyst (London)*, **122**, 57 (1997).
- 12) T. Takayanagi, H. Tanaka, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **13**, 11 (1997).
- 13) R. C. Weast (Ed.): "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition", p. D-143 (1981), (CRC Press, Boca Raton).
- 14) K. L. Rundlett, D. W. Armstrong: *J. Chromatogr. A*, **721**, 173 (1996).
- 15) S. Honda, A. Taga, K. Suzuki, K. Kakehi: *J. Chromatogr.*, **597**, 377 (1992).
- 16) K. Shimura, B. L. Karger: *Anal. Chem.*, **66**, 9 (1994).
- 17) F. A. Gomez, L. Z. Avila, T. Chu, M. Whitesides: *Anal. Chem.*, **66**, 1785 (1994).

要 旨

水溶液内におけるイオン会合反応を調べる方法として、イオンの電気泳動移動度の変化を利用する方法を開発し、一価-一価イオン間の比較的弱いイオン会合反応を解析することに初めて成功した。イオン会合系として、ベンゼン環、ナフタレン環を有する9種類の一価有機酸イオン、二価の1,3-ベンゼンジスルホン酸イオンと、第四級アンモニウムイオンとの間での反応を検討した。アルカリ性 (pH 11.7) の泳動液中におけるこれら陰イオンの電気泳動移動度は、泳動液に添加した第四級アンモニウムイオン濃度の増加に伴って低下した。この移動度の変化は、キャピラリー電気泳動法で求めた。移動度の変化を非線形最小二乗法及び幾つかの線形法により解析し、各々のイオン会合定数を得た。得られたイオン会合定数はナフタレン骨格を有するものがベンゼン骨格を有するものよりも大きく、かさ高い対陽イオンを用いた場合に大きいことから、疎水性の寄与が示唆された。又、ナフタレン環を持つ有機酸イオンの異性体では、 α -置換体よりも β -置換体のほうがイオン会合定数が大きい。これは酸解離定数 (pK_a) の大きさの序列と一致した。置換基の種類によるイオン会合性の差は、イオン会合抽出における差よりも小さいことが分かった。イオン会合抽出の結果も考え合わせると、フェノレート、ベンゾエートイオンでは、水溶液内イオン会合の寄与がかなり大きいことが分かった。