

分析化学総説

イオンサイズ認識のための配位子設計

松井 正和*

Ligand design for ion size recognition (Review)

Masakazu MATSUI*

*The Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611

(Received 1 September 1995)

There is at present a need in many chemical fields including analytical chemistry to design ligands for selective chelation of metals, especially for ion size recognition. The ligand design would be important in functions such as metal extraction in hydrometallurgy and nuclear fuel reproduction, metal ion selectivity in biological cation transport, and the movement of chemical species in the hydrosphere. Ion size recognition with conventional organic ligands is governed by several factors. The first is based on the distance between the donor atoms, that is, the bite size, that of the 5-membered ring being greater than that of the 6-membered ring. Therefore, the 6-membered ring would form the more stable complexes for smaller metal ions. Bite size in a 6-membered ring such as β -diketone also governs not only the selectivity, but the acidity of the ligand. The second factor governing ion size recognition is the chelate ring rigidity, which is divided into two interactions, intra- and interligand contact.

Keywords : ion size recognition; ligand design; selective chelate formation.

1 はじめに

分析化学で取り扱う代表的な選択的配位子と言えばジメチルグリオキシム、2-メチル-8-キノリノール及び2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン（ネオクプロイン）である。ジメチルグリオキシムなどの α -ジオキシム類は Ni^{2+} 、 Pd^{2+} と特異的な沈殿反応を示す。これは金属間結合を持つ錯体として見いだされた最初の化合物である。しかし錯体の生成定数からみるとそれほど特異的でない。その他の配位子はメチル置換による立体効果である。 Al^{3+} の8-キノリノール錯体は正八面体6配位の ML_3 型錯体である。6配位 Al^{3+} のイオン半径が67.5 pmと小さいため、2-位にメチル基を置換すると立体障

害が生じ、 ML_2^+ 型錯体は生成可能であるが、 ML_3 型の中性錯体は生成しない。一方正四面体型の錯体、例えば41 pmのように小さいイオンサイズの Be^{2+} 錯体でもメチル置換による立体障害が生じない。両者が8-キノリノールのメチル置換により分離可能となる理由である。ネオクプロインが Cu^+ と ML_2 型錯体を生成し、 Fe^{2+} と ML_3 型錯体を生成しないのも同様に説明される。しかし分析化学における有機試薬の長年の研究、開発にかかわらず、錯生成における選択性についてはほとんど試行錯誤の繰り返しであった、と言っても過言ではない。

一方で大環状化合物がアルカリ、アルカリ土類金属イオンと安定な錯体を生成し、 Na^+ と K^+ の生体内の輸送過程に密接な関係にあることが注目された¹⁾²⁾。特に1964年 Moore と Pressman は、抗生物質バリノマイシ

* 京都大学化学研究所: 611 京都府宇治市五ヶ庄

ンがミトコンドリア中の K^+ を選択的に取り込むことにより輸送されると発表し³⁾, 注目された. これら一連の抗生物質はイオノホアとして分類される. 周知のように, 自然界にあるイオノホアの性質を模倣した合成大環状化合物であるクラウンエーテルは Pederson により初めて合成された⁴⁾. 大環状化合物の, 内孔の大きさによりイオンを選別するという概念は新しいイオンサイズ認識法として強いインパクトを与えた. これらについては多くの総説, 著書⁵⁾⁶⁾があるので, ここでは最小限の紹介にとどめる.

分析化学では, 古くは目的の金属イオンを有機配位子と選択的に反応させて沈殿分離を行った. その後電気的に中性な金属錯体が有機溶媒に可溶であるという性質を利用して, 溶媒抽出及び光吸収分析法, その他電気化学的分析法, 極低濃度金属の濃縮分離法など多岐にわたって適用されている. 選択的な錯生成理論の構築は, このような選択的分離分析だけでなく, メタロチオネインなどを介して進行する金属の関与する生体内反応, 膜透過, 水圏における金属イオンの動態, 重金属の解毒剤やシスプラチンなどの医薬品の開発, 希元素の分離や核燃料処理など幅広い化学の基盤となる. このような視野で選択的錯生成反応を広くとらえることも分析化学者が他分野にインパクトを与える意味で重要である.

先に, 選択的分離分析のための配位子設計と題して解説を記した⁷⁾. 今回はその中でイオンサイズを識別する配位子系を中心に紹介したい. 又, ここでいうイオンサイズ認識とは水溶液を中心とする溶液内での金属イオンと配位子の熱力学的平衡を対象とし, 主としてその平衡を特徴付ける生成定数を基礎にして論じる.

2 キレート環のサイズ

2.1 キレート環の員数とイオンサイズ認識

a) 開環の配位子におけるイオンサイズ認識

分析化学に用いるキレート配位子の多くは 5 員環を形成する. 次いで多いのは β -ジケトンのように 6 員環を形成する配位子であり, ジエチルジチオカルバミン酸のような 4 員環を形成する場合もあるが例外的である. キレート環の形成に基づく錯体の安定化, いわゆるキレート効果は 6 員環より 5 員環が大きく, その他の環では小さい. キレート効果の大部分はエントロピーの効果によるもので, エンタルピーの寄与は少ない. しかし, 5 員環から 6 員環への員数の増加により安定度は一般に低下するが, これはエンタルピーの寄与による⁸⁾.

これに対して Hancock と Martell は次のようなイオ

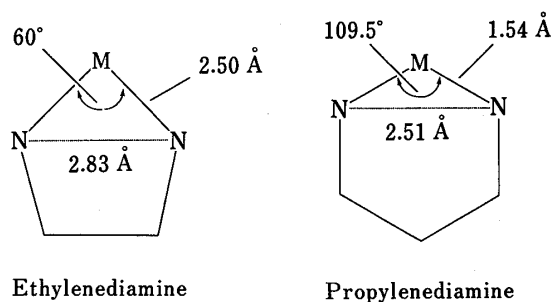


Fig. 1 The lowest strain energy geometry of five and six membered rings

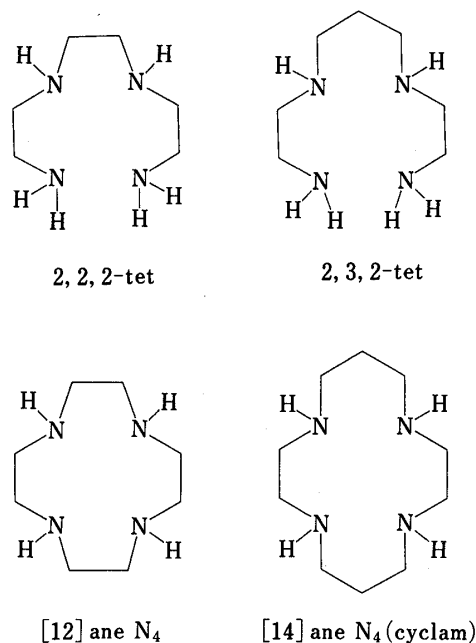


Fig. 2 Tetramines and tetraazamacrocycles

ンサイズ認識の考えをしている⁹⁾. Fig. 1 に図示されるエチレンジアミン, プロピレンジアミンキレートの 5 員環と 6 員環のサイズは, 分子力学によって錯体の最も低いひずみエネルギーの構造を求めたものである. 図から分かるように, 5 員環のバイトサイズ (配位原子間距離) が 6 員環の距離より長くなっている. N-M 間距離は 5 員環構造のほうが長く, そのため N-M-N の角度は 5 員環のほうが鋭くなっている. その結果, よりサイズの小さい金属イオンに対して, バイトサイズの小さい 6 員環のほうが安定な錯体を生成し, 逆により大きいイオンに対して, 5 員環はより安定な錯体を生成すると考えている. 例えば 1,4,7,10-tetraazadecane (2,2,2-tet) と 1,4,8,11-tetraazoundecane (2,3,2-tet) (Fig. 2) の

場合を考える。前者は図に示すように 3 個の 5 員環を形成し、後者は 1 個が 6 員環に変わっている。この変化に基づく錯体の安定度定数の差、すなわち $\Delta \log K$ ($= \log K_{2,3,2-tet} - \log K_{2,2,2-tet}$) は、イオン半径の小さい Cu^{2+} (4 配位, 71 pm), Ni^{2+} (6 配位, 83 pm), Zn^{2+} (6 配位, 88 pm) では、それぞれ 3.1, 2.0, 0.7 となり、安定化する。一方イオンサイズの大きい Pb^{2+} (6 配位, 133 pm) では $\Delta \log K = -2.5$ と不安定になり、バイトサイズ認識性が現れる¹⁰⁾。

しかし、一般的に 5 員環から 6 員環に変わると不安

定になる場合が多い。これはメチレン鎖がキレート環内で一つ増加すると、5 員環よりもひずみエネルギーが増大し、その分不安定化すると考えてよい。いずれの場合も、5 員環から 6 員環へとキレート環が増加すると、より大きなイオンサイズの金属に対して不安定になっていく。すなわち 5 員環より 6 員環のほうがより小さいイオンサイズの金属に適合するようになる。

このような議論は、エチレン鎖がプロピレン鎖に変化した場合に限って適用できる。しかし、分析化学において利用する配位子全般への適用はこのように単純ではな

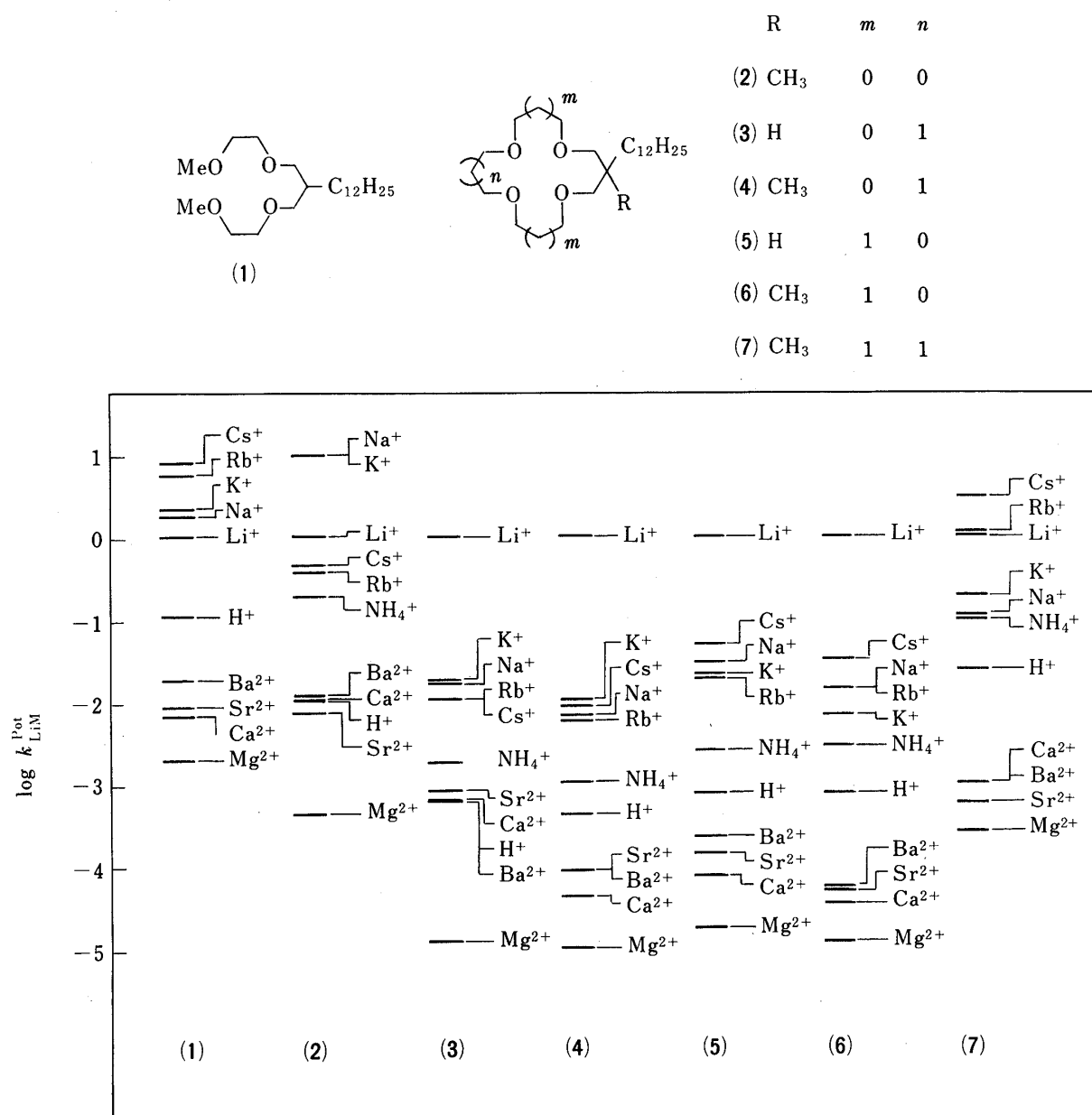


Fig. 3 Selectivity coefficients $\log K_{LiM}^{Pot}$ for PVC membranes containing lipophilic crown-4 derivatives

い、プロピレンジアミンキレートはシクロヘキサン型の基本構造を持つが、 β -ジケトンキレートは π 電子の共役した平面構造である。このため両者のバイトサイズが異なり、又キレート環にかかるひずみエネルギーが変わる。8-キノリノールとトロポロンは同じ5員環を形成するが、同様にバイトサイズや安定度に与える他の因子が異なる。従ってキレート環の員数のみで比較するのは早計であろう。

b) 大環状配位子におけるイオンサイズ認識

開環配位子系において配位原子をつなぐ炭化水素鎖がエチレンよりプロピレン鎖に増えると、バイトサイズが短くなり、イオンサイズのより大きい金属イオンに適合しなくなって不安定化することを述べた。このことは環状の配位子にも適用できる。

Fig. 2 に 12 と 14 の員数を持つテトラアザ環状化合物、[12]aneN₄ と [14]aneN₄ (cyclam) を示す。前者は4個の5員環を、後者は2個の5員環と2個の6員環を形成するキレート配位子である。[12]aneN₄ から [14]aneN₄ に変わったときの金属の安定度定数の増加量 $\Delta \log K$ は小さい金属イオンサイズの Ni²⁺ (低スピン), Cu²⁺, Ni²⁺ (高スピン) ではそれぞれ 5.9, 3.2, 3.1 と著しい安定化を示すが、大きいイオンサイズの Cd²⁺, Pb²⁺ では -2.6, -5.2 とかなりの不安定化をもたらす⁹⁾。5員環を6員環に変えることにより、より小さなイオンに対して選択性を上げた例がクラウンエーテルによる Li⁺ センシングの開発に見られる。Li⁺ のイオン選択性電極の研究には、当初 12-クラウン-4 及びその誘導体が研究された¹¹⁾¹²⁾。しかしこの系では Na⁺ に対する Li⁺ の選択性はあまり良好でない。庄野らは 13 から 16 員環の種々のクラウンエーテルを合成し、クラウン環の大きさとイオン選択性との関連について検討している¹³⁾¹⁴⁾。Fig. 3 に各種脂溶性クラウン-4 誘導体の Li⁺ 選択性電極における選択係数, $\log K_{LiM}^{Pot}$ を示す。この図より 6 員環を 2 個持つクラウン-4 誘導体 (3) ~ (6) が、5 員環のみのもの (2) よりはるかに Li⁺ に対する選択性が優れていることを示している。

2・2 バイトサイズとイオンサイズ認識

(a) 強酸型 β -ジケトン, 3-フェニル-4-ベンゾイル-5-イソオキサゾロンの抽出挙動と分離機能¹⁵⁾

溶媒抽出においては金属の有機配位子と水酸化物イオンとの競争反応から、より低い pK_a を持つ配位子が望ましい。 β -ジケトンはケト-エノールの互変異性を行い、エノール型の水素イオンが金属イオンと置換してキレートを生ずる。 β -ジケトンとしては前述のアセチルアセ



Fig. 4 4-Acyl-5-pyrazolones

Table 1 pK_a values for the pyrazolone derivatives, and extraction parameters for the europium complexes

No	R ₁	R ₂	Eu		
			pK_a	$pH_{1/2}$	$\log K_{ex}$
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4.02	3.22	-4.56
2	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	3.64	2.79	-3.27
3	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	3.43	2.62	-2.76
4	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	3.24	2.51	-2.43
5	C ₆ H ₅	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃	2.90	2.22	-1.56
6	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3.21	3.26	-2.88
7	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4.19	3.34	-4.92
8	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4.13	3.25	-4.65
9	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	4.08	3.18	-4.44
10	C ₆ H ₅	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	3.70	2.84	-3.42

トンなど多くの試薬が合成されているが、テノイルトリフルオロアセトン (HTTA, R₁=チエニル基, R₂=CF₃) が最もよく利用されている。この試薬は CF₃ 基の導入によりエノール型のプロトンが解離されやすくなり、他のアルキル置換、芳香族置換の β -ジケトンに比べ酸解離定数が多い (pK_a : アセチルアセトン 8.82¹⁶⁾, ベンゾイルアセトン 8.96¹⁴⁾, ジベンゾイルメタン 9.35¹⁷⁾, HTTA 6.23¹⁶⁾)。これは金属キレートがより酸性側で生成し、有機相に抽出されることを意味する。又、チエニル基の導入はキレート環の安定化とキレートの有機相への分配を増加させるのに役立っている。HTTA はクラス (a) の金属特に希土類元素の抽出に有効であるが、クラス (b) との中間に属する金属 (Mn, Fe, Cu, Zn, In, Pb など) ともよく反応するので、溶媒抽出に最もよく利用される試薬の一つとなっている。

4-アシル-5-ピラゾロン類は Fig. 4 に示す構造を持つ β -ジケトン的一种であるが、通常の β -ジケトンに比べ酸解離しやすいこと、大きな疎水性部分を持つため金属キレートの有機相への分配比が高いこと、極めて安定な化合物であり合成も容易であることなどの利点を有している^{18)~26)}。

4-アシル-5-ピラゾロンの pK_a 値と Eu³⁺ の抽出パラ

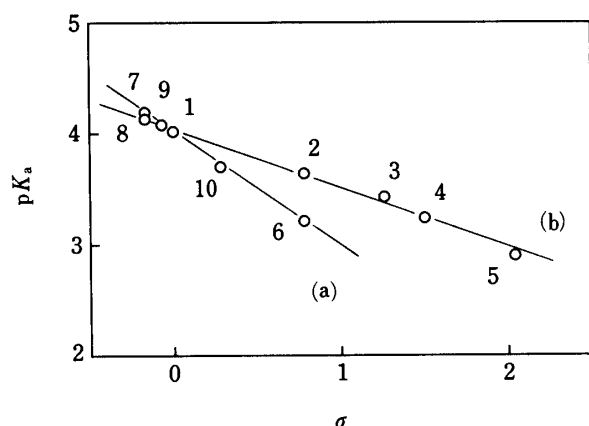


Fig. 5 Plot of pK_a value vs. Hammett's σ values for the various pyrazolones

(a) 1-aryl derivatives of 3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone; (b) 4-aryl derivatives of 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone

メーターを Table 1 に示す。上述のアセチルアセトンや HTTA に比べていかに酸解離しやすいかは明白である。1-アリル-4-アロイル-5-ピラゾロン系において、これらの置換基が pK_a に与える効果を Fig. 5 に示す。4-アロイル基の置換においても、1-アリル基においても、ハメットの σ 値ときれいな相関性があることを示している。

最近 Rao^{27)~30)}らにより合成された 4-アシル-5-イソオキサゾロンは 4-アシル-5-ピラゾロン類より更に低い pK_a を持っている。その基本型である 3-フェニル-4-ベンゾイル-5-イソオキサゾロン (HPBI) はケト-エノール平衡を持つ β -ジケトン類であり、多くの有機溶媒中でエノール型で存在する。その pK_a は 1.23 と驚くほど低い。半経験的分子軌道法 (MNDO/H) による計算から HPBI は Fig. 6 の構造を持ち、又 NMR から 2 個のフェニル基が π -スタッキングしていることが分かって

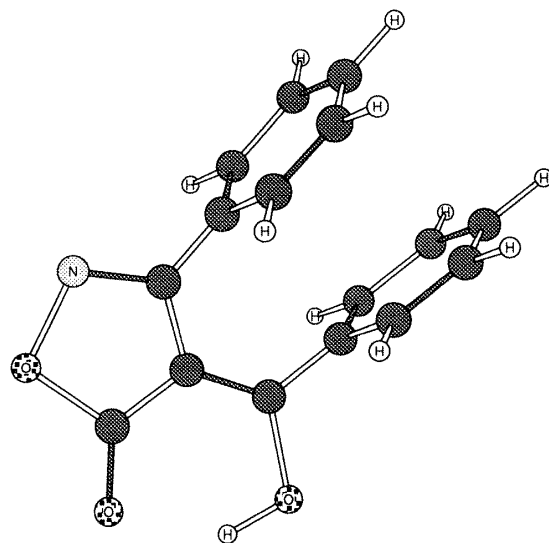


Fig. 6 Ball-and-stick representation based on the MNDO/H optimized structure of 3-phenyl-4-benzoyl-5-isooxazolone HPBI

いる。

一方希土類元素の三価のイオン半径は、配位数 8 とした場合 Lu^{3+} の 112 pm から La^{3+} の 130 pm の間で変化する。希土類元素の分離は工学的な問題だけでなく、配位子の金属イオンサイズ認識の点からも興味ある一連の元素である。この配位子による分離機能を探索するために、希土類元素の溶媒抽出挙動を検討した。Table 2 に HPBI による希土類イオンの抽出データを、他の典型的な β -ジケトン類、HTTA, HPMBP 及び HPMTFP (1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン) のデータとともに示した。

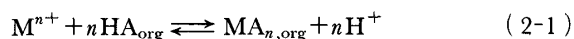
ここで HPBI 欄の $\text{pH}_{1/2}$ は抽出率が 50% に当たる pH で半抽出 pH といい、抽出の様子や分離の度合いを知る目安になる。HPBI では pK_a が 1.23 と極めて低いため、トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) のよ

Table 2 Extraction constants for lanthanides with HPBI, HPMTFP, HPMBP and HTTA

		HPBI	HPMTFP	HPMBP	HTTA
pK_a	1.23		2.56	3.92	6.23
O...O-distance (Å)	2.9		2.7	2.7	2.5
Lanthanide	$\text{pH}_{1/2}$	$\log K_{\text{ex}}$	$\log K_{\text{ex}}$	$\log K_{\text{ex}}$	$\log K_{\text{ex}}$
La^{3+}	2.59	-1.77	-6.18	-7.18	-10.51
Pr^{3+}	2.40	-1.20	-4.98	-6.17	-8.85
Eu^{3+}	2.13	-0.39	-3.78	-5.33	-7.66
Ho^{3+}	2.12	-0.36	-3.36	-4.71	-7.25
Yb^{3+}	2.10	-0.30	-3.15	-4.24	-6.72

うな協同効果試薬を含まない抽出系で、希土類元素は pH 3 以下で定量的に抽出される。又、TOPO による協同抽出では pH 領域でなく鉱酸のモル濃度領域での抽出挙動となる。

今有機相中に溶解した一塩基酸のキレート試薬 HA が水相中の n 価の金属イオン M^{n+} と反応して中性の金属キレート MA_n が生成し、これ以外両相での反応は生じない抽出系を考える。このときの抽出平衡は



となり抽出定数 K_{ex} は次式で定義される。

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{org}^n} \quad (2-2)$$

水相中の化学種は M^{n+} のみ、有機相中には MA_n のみ存在するとすると、分配比は $D = [MA_n]_{org} / [M^{n+}]_{aq}$ となり結局次式が得られる。

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + pH \quad (2-3)$$

抽出分離の度合い (separation factor, SF) は $SF = \Delta \log K_{ex} = \log K_{ex,M2} - \log K_{ex,M1}$ で評価する。

Table 2 に示されるように、HPBI はかなり pH が低い領域で希土類イオンとキレートを生成するが、希土類相互間の SF は極端に悪い。例えば La^{3+} と Yb^{3+} の間の SF を計算すると、一般の β -ジケトン型の HTTA では 3.79 であり、ピラゾール環を骨格に持つ β -ジケトン、HPMTFP 及び HPMBP ではそれぞれ 3.03, 2.94 で

ある。これに対して HPBI の SF はわずか 1.43 である。一方、それぞれの配位子の pK_a は HTTA, 6.23; HPMBP, 3.92; HPMTFP, 2.56; HPBI, 1.23 であり、SF と pK_a の間に相関性があるように見える。この両者を結びつける因子は何であろうか。

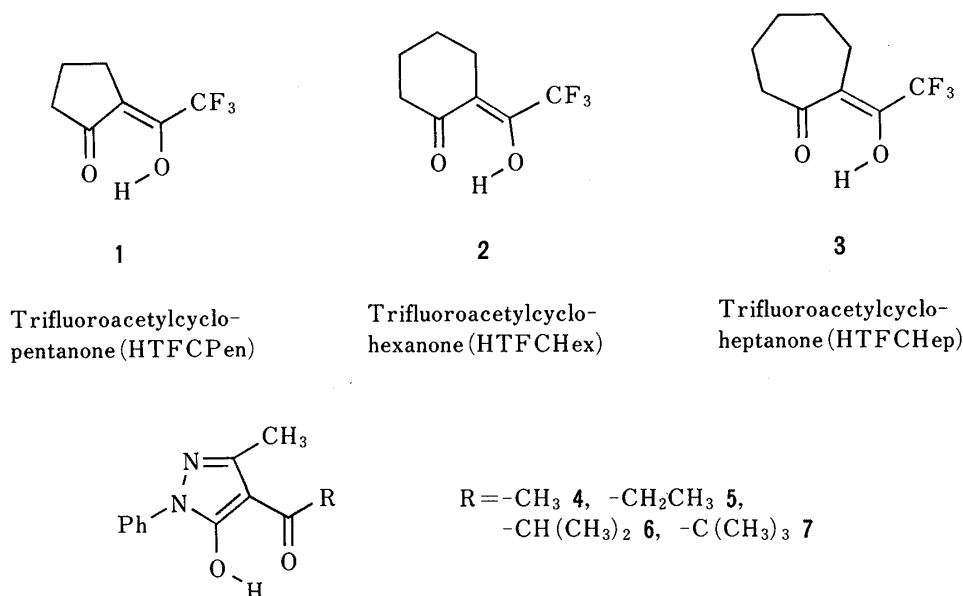
まず、HPBI がなぜこのように pK_a が低いのか、が疑問に残る。HPMBP, HPMTFP が HTTA より低いという課題も以前から残っていた。著者らは β -ジケトンの配位原子である酸素-酸素間距離 (バイトサイズ) に注目した。すなわち、半経験的分子軌道法, MNDO/H を用いて各原子の電子密度などの情報を得たところ、バイトサイズが pK_a と密接な関係にあることを見いだした (Table 2)。ab initio 法による計算値も全く同じ傾向を示した。これはバイトサイズが短いと分子内水素結合が強くなり、 pK_a が高くなるためと考えられる。

バイトサイズという尺度でみると、希土類元素の SF との相関性も明確である。バイトサイズの短いほうが希土類相互間の分離能は向上することになる。これは定性的には次のように説明できる。イオン半径のより小さい金属イオンはクーロン相互作用から考えると安定な錯体を生成する。希土類金属イオンは $Lu^{3+} > Yb^{3+} > \dots > Pr^{3+} > Ce^{3+} > La^{3+}$ の順で不安定な錯体を生じ、一般的に典型金属イオンはイオン化ポテンシャル (イオンの荷電/イオン半径) の順で減少する。バイトサイズが短い HTTA では、 Yb^{3+} などの小さい安定な錯体を作る金属イオンとは適合して安定になる。一方 La^{3+} などの大きな金属イオンでは生成した金属キレート内で配位原

Table 3 Extraction parameters of cycloalkanones for lanthanides

O-O distance (Å)	HTFCPen (1)			HTFCHex (2)			HTFCHep (3)		
ab initio method	2.62			2.52			2.53		
MNDO/H	2.55			2.43			2.39		
pK_a	6.9			8.1			8.8		
	$pH_{1/2}^{a)}$	$\log K_{ex}$	SF	$pH_{1/2}^{a)}$	$\log K_{ex}$	SF	$pH_{1/2}^{a)}$	$\log K_{ex}$	SF
La^{3+}	5.72	-13.26	1.46						
Pr^{3+}	5.24	-11.80		(7.06) ^{b)}	-17.27		(7.15) ^{b)}	-17.55	
Eu^{3+}	4.90	-10.81	0.99	6.81	-16.52	0.75	6.71	-16.23	1.32
Hb^{3+}	4.75	-10.34	0.47	6.55	-15.74	0.78	6.50	-15.60	0.63
Yb^{3+}	4.51	-9.62	0.72	6.17	-14.61	1.13	6.16	-14.56	1.04
SF(Yb-Pr)			2.18			2.66			2.99

a): $[HA]_0 = 0.05$ M in chloroform. b): $[HA]_0 = 0.158$ M in chloroform.

Fig. 7 Structure of β -diketones

子との距離が長くなり、ますます不安定な錯体を生成する。一方バイトサイズの長い HPBI では、小さい金属イオンとでは不安定となり、大きい金属とでは安定になる。要約すれば β -ジケトンのバイトサイズが短くなれば、酸定数は高くなるが、分離能は向上するという結果になる。

(b) トリフルオロアセチルシクロアルカノン及びアシルピラズロン類のバイトサイズと希土類元素のイオンサイズ認識³¹⁾

前項 (a) で β -ジケトンの pK_a はバイトサイズに依存し、これの短いほど水素結合の力が強くなって pK_a が上昇すること、更に金属のイオンサイズもバイトサイズの短いほど分離機能が増大することを記した。しかしこの系では複素環を構成する O, N の電気陰性度、配位酸素原子の電子密度、立体効果などの因子が十分低いとは言えない。厳密に検証するには、これらの因子を可能な限り低くする必要がある。そこで一連のトリフルオロアセチルシクロアルカノン (Fig. 7, 1, 2, 3) を合成し、(a) と同様に検証した。これらの系ではバイトサイズ以外の因子はほとんど無視できるからである。Table 3 には配位子 1, 2, 3 の *ab initio* 法及び MNDO/H によるバイトサイズなどと、それぞれの配位子による希土類イオンの抽出パラメーターを示している。

これらの表より配位原子間距離が β -ジケトンの pK_a とイオンサイズ認識に大きな役割を果たしていることは明らかとなった。この設計原理を抽出試薬として優れた

性質を持つアシルピラズロン類に適用した。Fig. 4 のアシルピラズロンの R_2 の位置にそれぞれ -CH₃ (4), -CH₂-CH₃ (5), -CH(CH₃)₂ (6), -C(CH₃)₃ (7) を導入した (Fig. 7)。R₂ に少しかさ高い置換基を導入すると、3 位のメチル基と立体的に反発が生じ、アシルピラズロンの O-O 間距離に影響すると考えたからである。Table 4 に示すように、特に -C(CH₃)₃ 置換体においてその効果が観察された。又、それぞれの pK_a 値も、アルキル基置換に伴う誘導効果と少し重なって観測されるが、O-O 間距離との間に相関性が見られた。これらの抽出試薬による希土類元素の抽出挙動を Table 4 に示した。表に見られるように、特に -C(CH₃)₃ 置換体に分離係数の向上が観察された。Fig. 8 は著者らが行った各種 β -ジケトン類の O-O 間距離と分離係数、SF (La-Yb) との関係プロットしたもので、 β -ジケトンのほとんどすべての系で両者は強い相関性を有している。そして、C(CH₃)₃ 置換のアシルピラズロンが pK_a も低く、分離係数も高い優れた性質を持つ抽出試薬と言える。

3 キレート環の剛直性とイオンサイズ認識

ホウ素にピラゾール環の窒素原子が順次結合した配位子、ポリピラズリルボレート [KH_nB(Pz)_{4-n}, n=0, 1, 2, Pz: ピラゾール基] は、Fig. 9 の構造を持つ。Trofimenko らにより初めて合成されたこれらの配位子はさそりのように金属に配位するので、scorpionate と呼ば

Table 4 Extraction parameters of aliphatic substituted acylpyrazolones for lanthanides

O-O distance (MNDO/H, Å)	-CH ₃ (4)			-CH ₂ CH ₃ (5)			-CH(CH ₃) ₂ (6)			-C(CH ₃) ₃ (7)		
pK _a	2.60			2.56			2.54			2.48		
	3.94			4.15			4.18			4.26		
	pH _{1/2} [†]	log K _{ex}	SF	pH _{1/2} [†]	log K _{ex}	SF	pH _{1/2} [†]	log K _{ex}	SF	pH _{1/2} [†]	log K _{ex}	SF
La ³⁺	5.28	-9.84	1.57	5.33	-10.00	1.49	5.41	-10.24	1.44	6.74	-14.22	1.74
Pr ³⁺	4.76	-8.27		4.83	-8.51		4.93	-8.80		6.16	-12.48	
Eu ³⁺	4.35	-7.04	1.23	4.40	-7.20	1.31	4.44	-7.34	1.46	5.71	-11.13	1.35
Tb ³⁺	4.08	-6.25	0.79	4.15	-6.46	0.74	4.15	-6.47	0.87	5.44	-10.33	0.80
Yb ³⁺	3.78	-5.35	0.90	3.86	-5.59	0.87	3.83	-5.50	0.97	5.10	-9.32	1.01
SF(Yb-La)			4.49			4.41			4.74			4.90

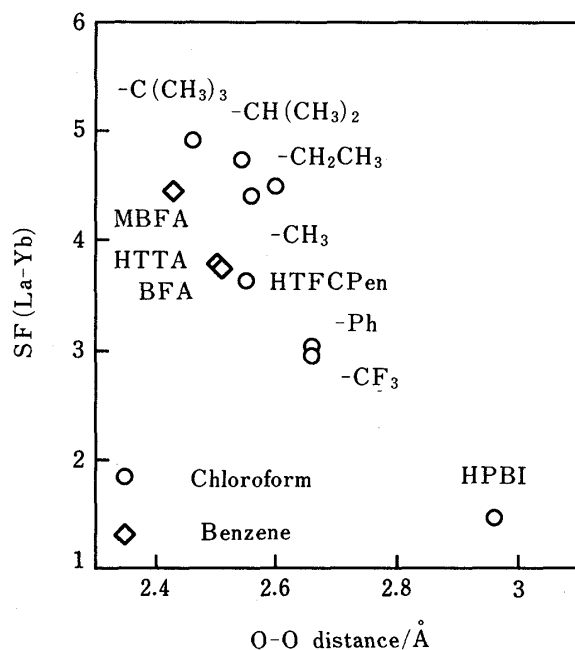
†: [HA]₀=0.01 M in chloroform.

Fig. 8 Plots of SF(La-Yb) vs. O-O distance

れ、現在錯体化学、触媒化学などで注目されている配位子である^{32)~38)}。このうち、[H₂B(Pz)₂]⁻はβ-ジケトン型の6員環を生成する2座配位子であるが、[HB(Pz)₃]⁻、[B(Pz)₄]⁻は正八面体6配位構造の3個の配位座を占める構造をとる。従って二価6配位の金属イオンとは、塩基性の高いN-原子で立体的に効率よく配位されるので、極めて安定な錯体を生成する。二価の第

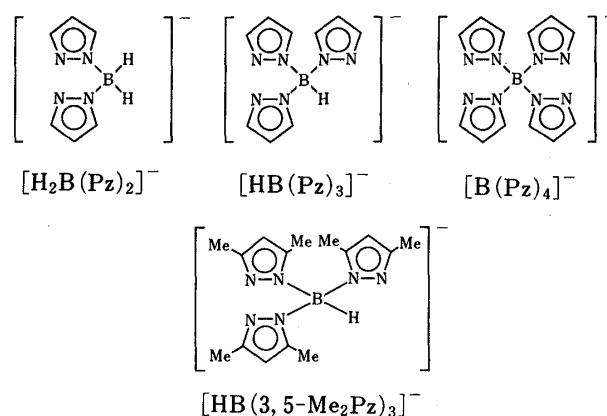


Fig. 9 Polypyrazolyl borates

1 遷移元素とは特に安定な昇華性の錯体を生成する。

N,N-配位であるが、アルカリ土類イオンとも錯生成を行う。[HB(Pz)₃]⁻によりアルカリ土類イオンを溶媒抽出すると、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の順に抽出分離でき、Sr²⁺はほとんど抽出されない (Fig. 10)³⁹⁾。一方その配位構造が等しいにもかかわらず、B(Pz)₄⁻ではBe²⁺、Mg²⁺は抽出されるが、Ca²⁺は全く抽出可能な錯体を生成しない。このようなイオンサイズ認識性はどこに起因するのであろうか。Fig. 11に[B(Pz)₄]₂Mg及び[HB(Pz)₃]₂Mg構造、Table 5にMg²⁺、Ca²⁺錯体の主な結合距離、結合角を示す。小さいイオンであるMg²⁺の錯体、[HB(Pz)₃]₂Mg、[B(Pz)₄]₂MgのM-N、N-N間距離、N-M-Nの角度はほとんど等しい。[HB

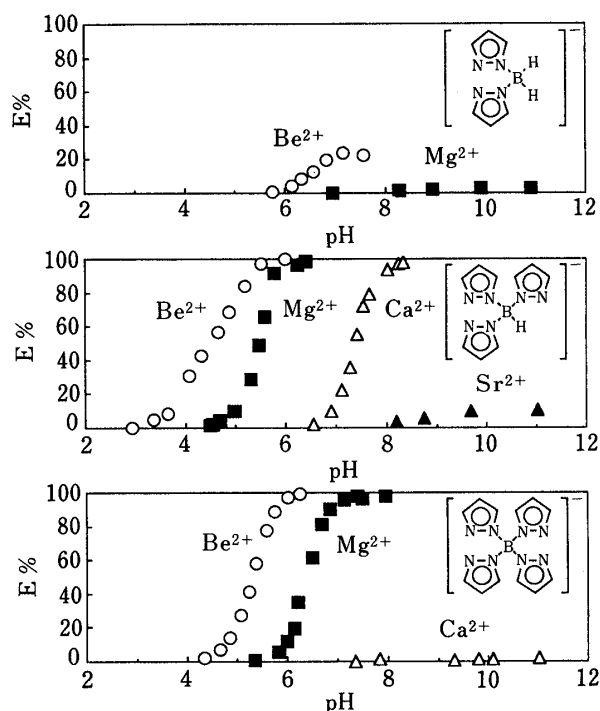


Fig. 10 Effect of pH on the extraction of group 2 metal ions

Aqueous phase: 1×10^{-2} M K $[\text{H}_n\text{B}(\text{Pz})_{4-n}]$, 1×10^{-2} M buffer, 1×10^{-4} M M^{2+} ; Organic phase: chloroform; Shaking: 5 min at 25°C

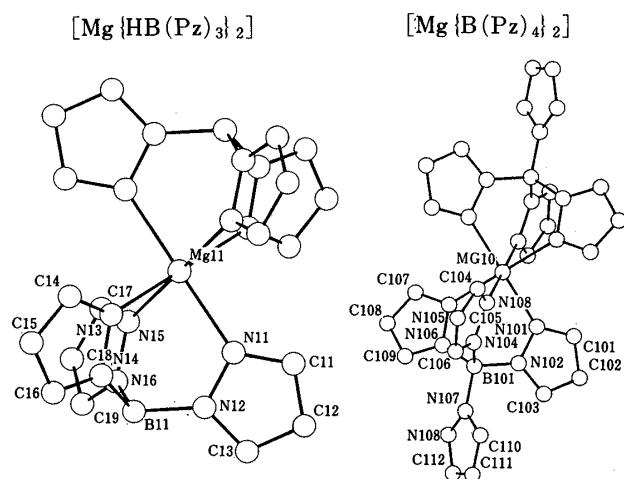


Fig. 11 Structure of one of the independent molecules of $[\text{HB}(\text{Pz})_3]_2 \text{Mg}$ and $[\text{B}(\text{Pz})_4]_2 \text{Mg}$

$(\text{Pz})_3]^-$ 錯体において Mg^{2+} からより大きな Ca^{2+} になると、それに応じて配位子の N-N 間距離は広がる。しかし $[\text{B}(\text{Pz})_4]^-$ の場合、4 個目のピラゾール基

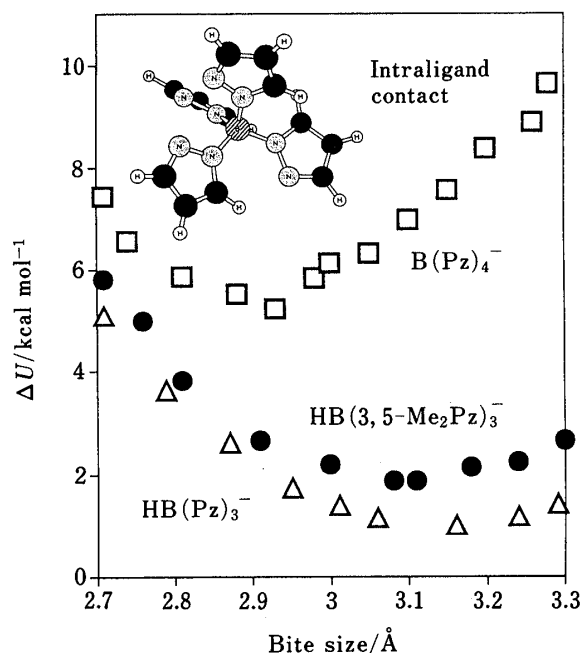


Fig. 12 Change in steric energy of free ligands taking from the minimum energy configuration into the tripodal configuration, ΔU ($\text{\AA}^-$, trip), as a function of the bite size

Key: (Δ), $[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$; ($\square$), $[\text{B}(\text{Pz})_4]^-$; ($\bullet$), $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]^-$

のため、ピラゾール環同士の分子内立体反発が生じて N-N 間距離が広がらない。Fig. 12 に tripodal な構造にかかるひずみエネルギーの変化を N-N 間距離の関数として分子力学 (MM) により計算した結果を示した。この図のように、 $[\text{B}(\text{Pz})_4]^-$ では N-N 間距離が 3 Å を超えると急激にひずみがかかるが、 $[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$ では 3.2 Å になってもそれほど増大しない。バイトサイズを変えるとひずみエネルギーが増大する、すなわちより剛直な構造を持つ配位子がより選択的な錯生成反応を示すことになる。

4 置換基に基づく配位子間接触、溶媒和と分子認識

$[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$ のピラゾール環の 3 位と 5 位にメチル基を導入すると、第 2 族金属に対する選択性に著しい影響を与える⁴⁰⁾。Fig. 13 に $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]^-$, $[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$ 及び $[\text{B}(\text{Pz})_4]^-$ による第 2 族金属の抽出曲線を示す。抽出種はすべて ML_2 型であるが、選択性は配位子により大きく異なっている。 $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]^-$ は $[\text{HB}(\text{Pz})_3]^-$ と比べて、 Be^{2+} の抽出挙動はほぼ同じである。これは四面体錯体を生成するため、メチル基の

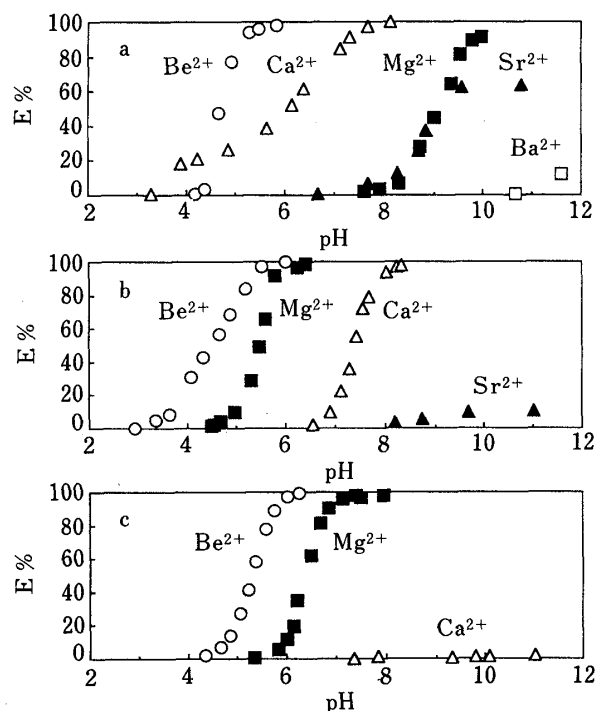


Fig. 13 Effect of pH on the extraction of group 2 metal ions

Aqueous phase: 1×10^{-2} M KA, 1×10^{-2} M buffer, 1×10^{-4} M M^{2+} ; Organic phase: chloroform; Key: (a), K [HB(3,5-Me₂Pz)₃]; (b), K [HB(Pz)₃]; (c), K [B(Pz)₄]

立体障害をほとんど受けないことによる。しかし、正八面体 6 配位構造をとる Ca^{2+} は若干抽出されやすくなっているが、 Mg^{2+} は抽出されにくくなり、抽出曲線すなわち錯体の生成定数が逆転している。

メチル基の導入により、配位子に二つの効果が予測される。一つは誘起効果により配位窒素原子の電荷密度が高くなることである。[HB(Pz)₃]⁻ の $pK_1=6.92$, $pK_2=3.64$ に対し、[HB(3,5-Me₂Pz)₃] では $pK_1=10.12$, $pK_2=5.58$ と高くなっている。 Ca^{2+} の抽出曲線の変化は主としてこの効果である。他はキレート生成反応における立体効果である。Table 5 にポリピラゾリルポレー

Table 5 Selected bond distances and bond angles

	M-N/ Å	∠N-M-N/ deg	N-N/ Å
[Mg {HB(Pz) ₃ } ₂]	2.19(3)	84.7(2.1)	2.94(4)
[Mg {B(Pz) ₄ } ₂]	2.16(3)	84.7(1.1)	2.91(1)
[Ca {HB(Pz) ₃ } ₂]	2.44(2)	79.2(2.2)	3.11(6)
[HB(3,5-Me ₂ Pz) ₃] ₂ Mg	2.18(1)	86.1(0.5)	2.98(3)
[HB(Pz) ₃] ₂ Mg	2.19(3)	84.7(2.0)	2.94(4)
[HB(3,5-Me ₂ Pz) ₃] ₂ Ca	2.46(1)	80.0(0.1)	3.15(1)
[HB(Pz) ₃] ₂ Ca	2.44(2)	79.2(2.1)	3.11(6)
[HB(3,5-Me ₂ Pz) ₃] ₂ Sr	2.60(1)	74.5(1.3)	3.15(5)

トの第 2 族キレートの X 線構造解析の一部を比較する。しかしこの結果からは Fig. 13 における Ca^{2+} と Mg^{2+} の安定度の逆転の理由は解明できない。Table 6 は錯生成に伴うひずみエネルギーの変化 (ΔU) を MM により計算した。ここで $\Delta(\Delta U)_4$ 及び $\Delta(\Delta U)_{Mc}$ は次式に示すようにそれぞれの配位子の金属キレートのひずみエネルギーの差を示している。

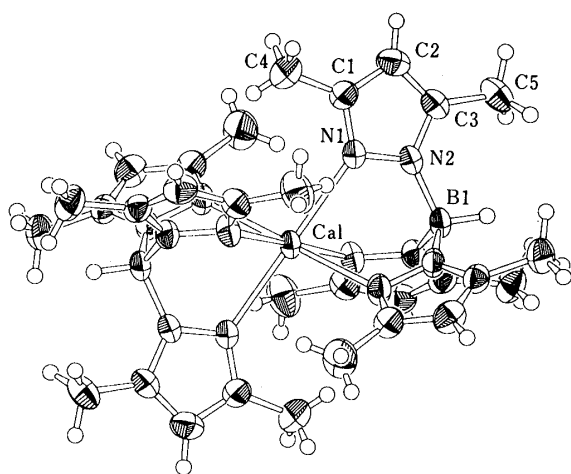
$$\Delta(\Delta U)_4 = \Delta U([B(Pz)_4]_2M) - \Delta U([HB(Pz)_3]_2M) \quad (4-1)$$

$$\Delta(\Delta U)_{Mc} = U([HB(3,5-Me_2Pz)_3]_2M) - \Delta U([HB(Pz)_3]_2M) \quad (4-2)$$

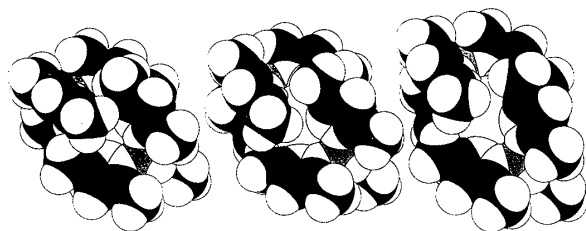
Table 6 に示されるように、 Mg^{2+} の $\Delta(\Delta U)_{Mc}$ は Ca^{2+} , Sr^{2+} より大きい。これは Mg^{2+} のように中心金属イオンが小さいときに、メチル基同士の接触（配位子間立体反発）が生じ、錯体の安定度を低下させることが可能となる。逆にひずみを生じさせる置換基を導入すれば錯体の安定度を低下させることができることを示している。Fig. 14 は [HB(3,5-Me₂Pz)₃]₂Ca 錯体の ORTEP 図を示す。3 位のメチル基は、中心金属の赤道面上に並ぶ。中心原子が Ca^{2+} より大きい Sr^{2+} では、これらのメチル基は中心原子を溶媒分子から遮へいすることによって錯体の安定化に寄与する (Fig. 15)。このように適当な置換基を付けることによって小さな金属イオンには配位子間接触で不安定化させ、大きな金属イオンには溶

Table 6 Steric energy change (kcal/mol) for complex formation

	$\Delta U([HB(Pz)_3]_2M)$	$\Delta U([B(Pz)_4]_2M)$	$\Delta(\Delta U)_4$	$\Delta U([HB(3,5-Me_2Pz)_3]_2M)$	$\Delta(\Delta U)_{Mc}$
Mg^{2+}	-25.2	-20.5	4.7	-23.2	2.0
Ca^{2+}	-4.8	5.5	10.3	-5.2	-0.4
Sr^{2+}	6.1	17.7	11.6	5.9	-0.2

Fig. 14 ORTEP view of $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2 \text{Ca}$

Interligand contact and shielding by 3-methyl groups



$[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2\text{Mg}$	$[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2\text{Ca}$	$[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2\text{Sr}$
N-N 2.98(3) Å	N-N 3.15(1) Å	N-N 3.15(5) Å
C-C 3.73(4) Å	C-C 3.93(1) Å	C-C 4.07(20) Å
$\Delta(\Delta U)$ 5.2 kcal mol ⁻¹	$\Delta(\Delta U)$ 2.3 kcal mol ⁻¹	$\Delta(\Delta U)$ 3.0 kcal mol ⁻¹

Fig. 15 Space-filling views of $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2 \text{Mg}$, $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2 \text{Ca}$ and $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]_2 \text{Sr}$

媒和エネルギーに大きく寄与して選択性に影響を及ぼす。

5 大環状配位子のイオンサイズに対する適合性⁵⁾⁶⁾

クラウンエーテルは、その環の空孔の大きさに応じて適合するアルカリイオンに対する選択性が変わる⁴⁾。すなわち、14-クラウン-4 誘導体は Li^+ と 15-クラウン-5 誘導体は Na^+ と、18-クラウン-6 誘導体は K^+ と最も高い安定性を示した。イオンの大きさを認識するといわれるゆえんである。又、従来の開環の配位子には観察されなかった反応である。Fig. 16 に各種大環状化合物とアルカリ金属イオンとのメタノール中における安定度定数を示す。クリプタンド (2,1,1) などの空孔の小さい大

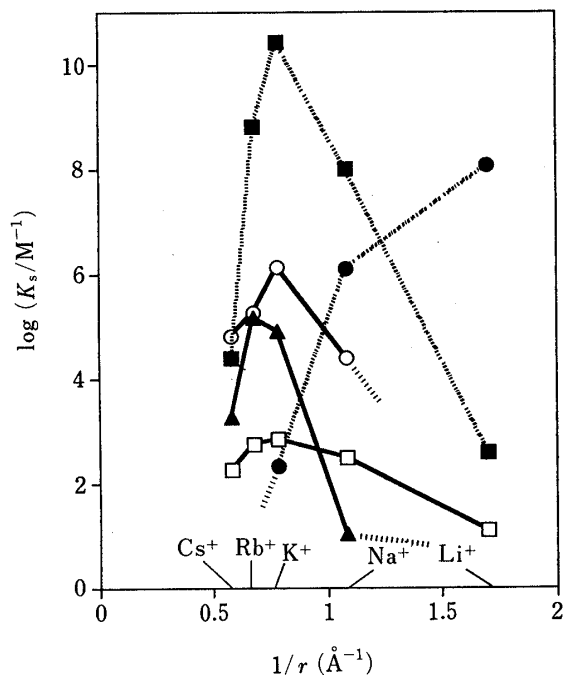
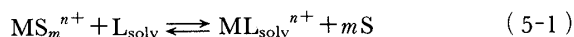


Fig. 16 Stability constants of alkali metal cation complexes in methanol at 25°C

(■): (2,2,2); (●): (2,1,1); (○): 18-crown-6; (▲): valinomycin; (□): enniatin B

環状化合物を除いて、多くはその安定度の順は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \sim \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ となっている。これは定性的には次のように説明される。

ある溶媒 (S) に溶存する金属イオン M^{n+} と大環状配位子 L の間には次の式が成り立つ。



金属錯体の安定度は溶媒と配位子との競争反応で、それぞれの結合エネルギーの差の因子で決まる。アルカリ、アルカリ土類イオンの溶媒和の自由エネルギーとエンタルピーは数十～数百 kcal mol⁻¹ にあり、陽イオンが大きくなるにつれて減少する⁴¹⁾⁴²⁾。もし柔軟な構造を持ち、強い配位能を有する配位子が陽イオンと反応すると、Fig. 17 に示されるように溶媒和の自由エネルギーを上回る。その結果 Fig. 17 に示されるようにイオンサイズが小さくなるにつれて安定度はしだいに増加する。一方溶媒和の自由エネルギーより低いような弱い配位子では逆の挙動をとる。大環状配位子では、その配位原子は比較的決まった位置に強制される、比較的剛直な構造をとっている。従ってある大きさの陽イオン、アルカリ金属では K^+ 近傍でよく適合し、これより小さい陽イオンでは錯生成の増大より溶媒和エネルギーが増大

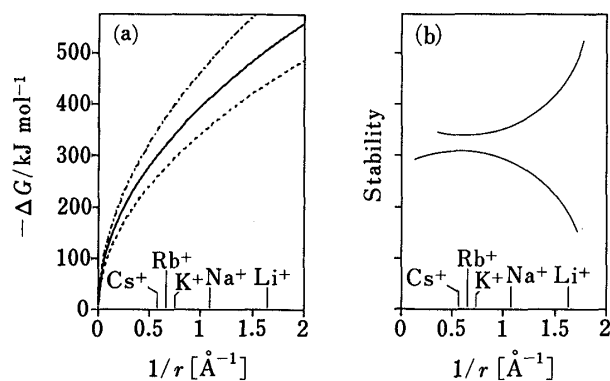


Fig. 17 (a) Free energies of solvation (—) and ligand binding for strong (---) and weak (····) interaction with flexible ligands, and (b) the resulting monotonic size-dependence of the stability constants

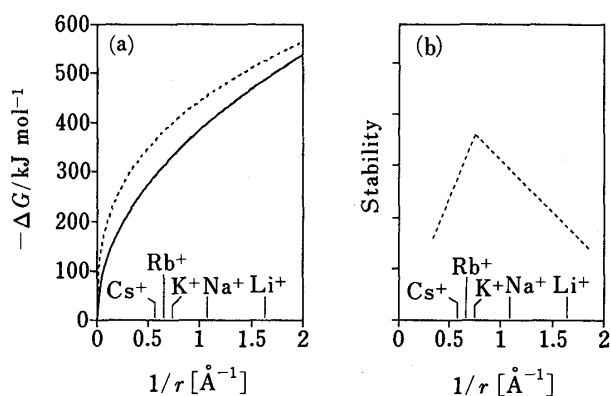


Fig. 18 (a) Free energies of solution (—) and ligand binding (····) for peak selectivity, and (b) the resulting stability constants

して、差し引きとして安定度が減少する。一方、より大きな陽イオンに対しては、錯生成により生じるひずみエネルギーが増してきて、溶媒和エネルギーの減少より大きく錯生成の自由エネルギーは減少する。その結果、Fig. 18 に示すように一般にはちょうどアルカリ金属では K^+ の近傍にそのピークが来る。しかし分析化学的にも重要な K^+ と Na^+ 選択性は大環状配位子の構造により大きく異なる (Fig. 15)。バリノマイシンの $\text{K} (\text{K}^+)/\text{K} (\text{Na}^+)$ は 10^4 もあるが、18-クラウン-6 では 50, enniatin B では 3 に過ぎない。バリノマイシンがこのような優れた選択性を持ち、イオン電極のセンサーとして用いられるのは次の特性を持つためである。

- [i] K^+ の大きさにちょうど適合する空孔を形成する (Fig. 19)⁴³⁾。

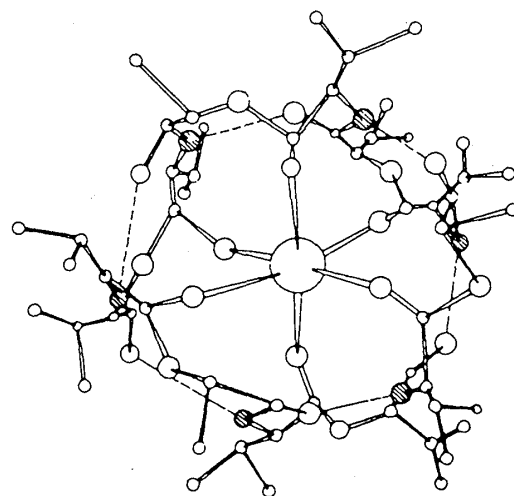


Fig. 19 Crystal structure of valinomycin- K^+ complex

Table 7 Protonation constants and slopes of $\log K_{1,L} - \log K_{1,OH}$ curves

	Ligand			
	Catecholate	5-Nitrosalicylate	Kojate	Malonate
slope	1.72	1.14	0.81	0.62
$\text{p}K_1$	12.8	10.33	7.67	4.27
$\text{p}K_2$	9.40	2.12		1.25

- [ii] 正八面体空孔の配位座の酸素原子が陽イオンの溶媒分子と容易に置換する。
 [iii] イソプロピル基などの親脂性基が外殻を形成している。
 [iv] バリノマイシンの構造が柔軟性に富むため、錯生成反応が速い。

6 キレート生成反応の安定化

6・1 配位子の preorganization (あらかじめ配位方向に配向すること)

負に荷電した酸素を持つ配位子は金属との生成定数, $\log K_1$ とその金属とのヒドロキソ錯体の生成定数, $\log K_{1,OH}$ との間に良い直線の相関性を示す⁷⁾⁹⁾。このように配の急な配位子ほど金属間の分離には都合が良い。Table 7 にそれぞれの配位子系のこの配と $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$ を示す。明らかに $\text{p}K_1$ が高い配位子のほうがこの配は急になり、分離能は高くなる。しかし、 $\text{p}K_a$ が高くなると、錯生成が起こる pH が高くなり、 OH^- との競争になる。錯生成のときに生じるひずみエネルギーが生じな

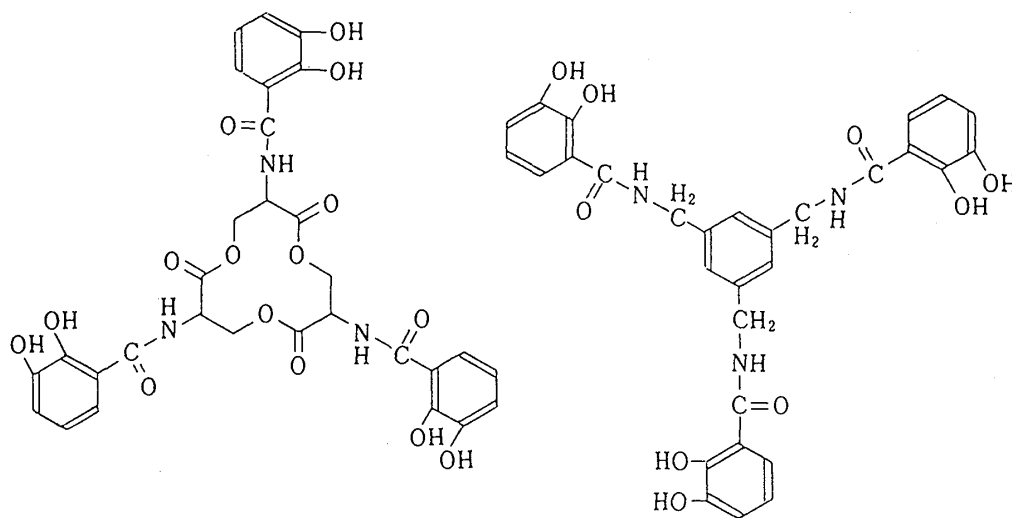


Fig. 20 Enterobactin (left) and mecam (right)

Table 8 Stability constants of 1,10-phenanthroline and 2,2'-dipyridyl chelates

Metal ion	$\log K_{1,\text{dpy}}$	$\log K_{1,\text{phen}}$
H^+	4.5	5.0
Mn^{2+}	2.6	4.0
Pb^{2+}	2.9	4.7
Ni^{2+}	7.0	8.6
Cu^{2+}	8.0	9.1
Zn^{2+}	5.1	6.4
Ga^{2+}	4.5	5.6

いときのメチル基などのアルキル基置換も同様である。キレート生成反応の安定化はイオンサイズ認識とは直接関係しないが、分離能を上げるのに大いに有用であるので簡単に紹介する。

1,10-フェナントロリン (phen) と 2,2'-ビピリジル (dpy) は古くから Fe^{2+} の光吸収法によく利用されている配位子である。しかし、これらの金属との反応は phen のほうが dpy より若干安定である (Table 8)。phen の $\text{p}K_a$ が dpy の $\text{p}K_a$ より 0.5 高いが、これを考慮に入れてもなお phen のほうが安定なキレートを生じる。dpy は金属と配位しているときは N と N が同じ方向、すなわちシスの位置をとる。この場合 3 と 3' の水素原子同士が接触して、少しひずみエネルギーが生じる。従って配位しないときは、N と N との静電相互作用と相まってトランスの位置のほうが安定となる。逆に金属と配位するときはシスの位置に持ってくる余分のエネルギーが必要である。phen では金属との配位に都合

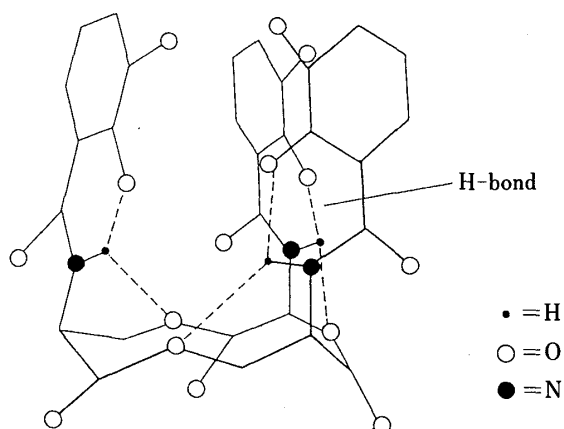


Fig. 21 Preorganization of enterobactin by hydrogen bond

の良い位置にしっかり固定された構造をとっているため、dpy キレートより phen キレートのほうが安定となる。

この preorganization の典型的な例が鉄運搬体 (シデオホア) の中で最も安定な錯体を生成するエンテロバクチン (Fig. 20) である。この分子は Fe^{3+} との生成定数が $\log K_1 = 52$ と極めて高い。近年医学の進歩に伴い、輸血により多量の鉄が体内に投与され、これとともに体内の鉄過剰症が増加している。エンテロバクチンのように鉄と安定なキレートを生じる配位子は鉄過剰症の治療薬として最適であるが、中心核がエステルで構成されているため、体内で容易に分解する。そこでベンゼン核とした mecam (Fig. 20) が合成された。これと Fe^{3+}

との生成定数は $\log K_1=46$ であり、他の類似誘導体もエンテロバクチンに比べて不安定化している。これは Fig. 21 に見られるように、エンテロバクチンが分子内水素結合によって preorganize されていて、Shanzer らの⁴⁴⁾分子力学による計算では、mecam に比べ約 2.0 kcal mol⁻¹ ひずみエネルギーが低くなっていることにより、安定化されている。

6・2 中性酸素原子の付加によるイオンサイズ認識

ROH, ROR' のような中性酸素を含む原子団がある配位子に付け加えられると、エントロピー効果などにより金属とのキレート生成反応が促進されと考えられる。これについては Hancock らの一連の研究⁴⁵⁾や総説⁹⁾¹⁰⁾があり、著者も既に解説しているので⁷⁾、ここでは省略する。

イオンサイズ認識など選択的配位子の設計原理について、構造化学などの視点から進めた研究は緒についたばかりである。研究の発展の一助になれば幸いである。

文 献

- 1) H. Brockmann, G. Schmidt-Kastner: *Chem. Ber.*, **88**, 57 (1955).
- 2) R. Corbaz, L. Ettlinger, E. Gäumann, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog, H. Zähler: *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1445 (1955).
- 3) C. Moore, B. C. Pressman: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **15**, 562 (1964).
- 4) C. J. Pederson: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017 (1967).
- 5) B. G. Cox, H. Schneider: "Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution", (1992), (Elsevier, Amsterdam).
- 6) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn: "Macrocyclic Chemistry", (1993), (VCH, Weinheim).
- 7) 松井正和: *ぶんせき (Bunseki)*, **1992**, 183.
- 8) R. D. Hancock, A. E. Martell: *Comments Inorg. Chem.*, **6**, 237 (1988).
- 9) R. D. Hancock, A. E. Martell: *Chem. Rev.*, **89**, 1875 (1989).
- 10) R. D. Hancock: *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1445 (1986).
- 11) V. P. Y. Gadzekpo, G. D. Christian: *Anal. Lett.*, **16**, 1371 (1983).
- 12) K. M. Aalmo, J. Krane: *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 227 (1982).
- 13) K. Kimura, S. Kitazawa, T. Shono: *Chem. Lett.*, **1984**, 639.
- 14) S. Kitazawa, K. Kimura, H. Yano, T. Shono: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6978 (1984).
- 15) Quyen L. T. H., S. Umetani, H. Takahara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **272**, 293 (1993).
- 16) J. Gross, C. Keller: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1885 (1972).
- 17) N. A. Krasnyanshaya, D. G. Khodzhidimertiu, N. V. Melchakova, V. M. Peskova.: *Zhur. Anal. Khim.*, **26**, 1123 (1971).
- 18) S. Umetani, M. Matsui, J. Toei, T. Shigematsu: *Anal. Chim. Acta*, **113**, 315 (1980).
- 19) S. Umetani, K. Sasayama, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **134**, 327 (1982).
- 20) S. Iwasaki, S. Umetani, M. Matsui: *Anal. Lett.*, **15**, 1159 (1982).
- 21) K. Sasayama, S. Umatani, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **149**, 253 (1983).
- 22) S. Umetani, M. Matsui: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3426 (1983).
- 23) S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui: *Chem. Lett.*, **1986**, 1545.
- 24) H. Mukai, S. Miyazaki, S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **220**, 111 (1989).
- 25) S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **232**, 293 (1990).
- 26) H. Mukai, S. Miyazaki, S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui: *Anal. Chim. Acta*, **239**, 277 (1990).
- 27) A. Jyothi, G. N. Rao: *Chem. Scr.*, **27**, 367 (1987).
- 28) A. Jyothi, G. N. Rao: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4497 (1988).
- 29) A. Jyothi, G. N. Rao: *Polyhedron*, **8**, 1111 (1989).
- 30) A. Jyothi, G. N. Rao: *Talanta*, **37**, 431 (1990).
- 31) S. Umetani, Y. Kawase, H. Takahara, L. T. H. Quyen, M. Matsui: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 78.
- 32) S. Trofimenko: *Prog. Inorg. Chem.*, **34**, 115 (1986).
- 33) R. Han, G. Parkin: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 748 (1992).
- 34) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1277 (1992).
- 35) M. A. Collins, S. G. Feng, P. A. White, J. L. Templeton: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3771 (1992).
- 36) N. M. Rowley, S. S. Kurek, M. W. George, S. M. Hubig, P. D. Beer, C. J. Jones, J. M. Kelly, J. A. McCleverty: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 497.
- 37) S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson: *Inorg. Chem.*, **31**, 974 (1992).
- 38) M. Mohan, S. M. Holmes, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, C. J. Carrano: *Inorg. Chem.*, **31**, 2029 (1992).
- 39) Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Mukai, Y. Kushi, M. Shiro: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4128 (1993).
- 40) Y. Sohrin, M. Matsui, Y. Hata, H. Hasegawa, H. Kokusen: *Inorg. Chem.*, **33**, 4376 (1994).
- 41) Y. Marcus: "Ion Solvation", (1985), (Wiley & Sons, Chichester).
- 42) M. Suzuki: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, **384**, 77 (1995).

- 43) K. Neupert-Laves, M. Dobler.: *Helv. Chim. Acta*, **58**, 432 (1975).
44) A. Shanzer, J. Libman, S. Lifson, C. E. Felder: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7609 (1986).
45) K. V. Damu, M. S. Shaikjee, J. P. Mirchael, A. S. Howard, R. D. Hancock: *Inorg. Chem.*, **25**, 3879 (1986).

要 旨

分析化学と同様、他の化学の分野でも金属の選択的なキレート化反応の、とりわけイオンサイズ認識のための配位子設計が注目されている。湿式冶金や核燃料処理における金属抽出剤、生物学的な陽イオン輸送における金属イオン選択性や水圏における化学種の動態などの分野で重要である。常用の有機配位子によるイオンサイズ認識は幾つかの因子によって決まる。第一は配位原子間距離、すなわちバイトサイズに基づくものである。5員環のバイトサイズは6員環のものより大きく、従って、6員環はより小さい金属イオンに対してより安定な錯体を生成する。 β -ジケトンのような6員環におけるバイトサイズもまた、配位子の選択性だけでなく酸性度も支配する。イオンサイズ認識を支配する第二の因子はキレート環の剛直性であり、これは配位子内と配位子間の接触に分けられる。