

分析化学総説

非環状ポリオキシエチレン化合物の錯生成反応と分析化学への応用

澤田 清^①, 菊地 洋一^②

Complex formation of non-cyclic polyoxyethylenes and their application to analytical chemistry

Kiyoshi SAWADA¹ and Yoichi KIKUCHI²

¹ Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Igarashi-2, Niigata-shi, Niigata 950-2181

² Laboratory of Chemistry, Faculty of Education, Iwate University, Ueda-3, Morioka-shi, Iwate 020-8550

(Received 21 April 2004, Accepted 4 June 2004)

The complex formation of non-cyclic linear polyoxyethylenes and their alkyl derivatives (POE compounds) and application to analytical chemistry are reviewed. The POE compounds form the complexes with alkali and alkaline earth metal ions in the same manner as the cyclic one (crown ether). Although the selectivity and stability of the complex formation are inferior to that of crown ether, POE compounds are interesting material because they have flexible structure and the compounds having a very long ethylene oxide (EO) unit are available. The structures of the crystalline complexes have been determined as the metal ion is surrounded by EO moieties and similar structures are estimated for the complexes in solution. Generally they form 1 : 1 complexes with a metal ion. In case of long chain POE compounds, however, polynuclear complexes are formed. POE compounds are widely used as non-ionic surfactants (NIS). The complexation of POE compounds has been applied to various separation and determination methods, such as solvent extraction, trace analysis of NIS and metal ions and so on. Peculiar properties of POE compounds as NIS have been also utilized for various analytical methods.

Keywords : linear polyoxyethylene; non-cyclic polyether; ethylene oxide; complex formation; solvent extraction; ion-pair extraction; determination of non-ionic surfactant; alkali and alkaline earth metal ions.

1 はじめに

ポリオキシエチレン化合物の化学は、その優れた陽イオン選択機能が注目され、ホスト-ゲストの化学の中心として発展してきた。特に、環状ポリオキシエチレン化合物すなわちクラウンエーテルは、Pederson¹⁾の報告以来、多くの研究者の注目を集めてきた。一方、非環状ポリオキシエチレン化合物（以下本稿では非環状の場合を POE 化合物と略記）の錯形成反応とその応用についての歴史はクラウンエーテルよりも古い。Wurtzschmitt が、POE 化合物と

カリウム塩やバリウム塩が陽イオン化学種を生成し、疎水性の陰イオン存在下では沈殿生成物が得られることを明らかにし、これを POE 化合物の定性分析法として提案したのが 1951 年である²⁾。その後、POE 化合物の錯生成反応やその応用について多くの研究が行われてきた。

POE 化合物の配位子としての特徴は、試薬合成の面からは、エチレンオキサイド (EO) 部分の長さや末端の官能基などを変えた多様な化合物を系統的に合成することが容易なことである。よって市販の POE 化合物に加え、新たな機能性分子の合成において分子設計が行いやすい。また、化合物の毒性は一般に低い。金属イオンとの反応の面からは、結合部位である EO 鎖の柔軟性が高いことが特徴

¹ 新潟大学理学部: 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町

² 岩手大学教育学部: 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-33

となり、錯体化学的には錯体の構造、配位数、安定度について興味深い対象となる。分析化学的にはクラウンエーテルに比べて金属イオンの選択性や錯体の安定度が低下するが、その一方でEO鎖の大きなコンホメーション変化を利用した新たな分子認識機能の発現など、多方面への利用が考えられる。

POE化合物は、非イオン性界面活性剤（以下NISと略記）の代表的な化合物であり、工業用洗剤などとして大量に合成、使用されている。NISのうち環境中の分解生成物が外因性内分泌攪乱物質（環境ホルモン）の一種として疑われているものもあり、その分析対象としての重要度を増している。NISの分析には大きく分けて2つの方向がある。1つは、環境中のPOE化合物は多様な疎水基やEO鎖長の異なる化合物が混在しているため、その精密分析を目的とするもので、現在液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)やガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)などの高感度・高選択的な機器分析法が盛んに研究されている。2つ目は、日常分析などの一般法としてPOE化合物の総量を対象とする場合である。これらの分析法の中には前述のPOE化合物の錯生成反応を利用したものも多い。また、POE化合物は、難溶性物質の可溶性化剤やミセルなどの集合体としての反応場の提供など、その界面活性剤としての特性を分析化学分野に積極的に利用することができ、広範囲にわたって活用されている。

このようにPOE化合物は多様な側面を持った化合物であり、分析化学とのかかわりも深い。これまでに、クラウンエーテルの錯生成と応用については、多くの成書、総説が出されている。またNISの分析についても多くの総説、成書がある^{9)~10)}。しかし、POE化合物の錯生成とその応用については、1979年のVögtleら¹¹⁾や1993年のOkada¹²⁾などの優れた総説、澤田らによる錯形成・構造についての総説¹³⁾が出されているが、総説の数も少なく、総合的な最近の研究動向はまとめられていない。そこで本稿では、特にPOE化合物の錯生成反応と、その分析化学への応用としては最も基本的な溶媒抽出法を中心にして、これまでの研究の流れをまとめた。更に抽出法以外の応用についても簡単にまとめた。

2 POE化合物とその構造

2.1 POE化合物

代表的なPOE化合物の名称と構造式をTable 1にまとめた。Table 1には参考のためにクラウンエーテルについても載せた。クラウンエーテルは通常、「置換基の種類」-「環の員数」-「crown」-「環の中のドナー原子数」で命名されており、環の員数がそのまま環の大きさに反映しゲストとなる金属イオンのサイズ選択性を生んでいる。

非環状POE化合物で最も単純なものが、両端とも置換

基のないポリエチレングリコール {Table 1(1), 以下PEGと略記} である。アルコール性のOHをなくすために、両末端をメチル化もしくはエチル化したものがジアルキルエーテル {Table 1(2)} である。PEGに界面活性剤としての性質を持たせるために、片方の末端をアルキル基などで置換した化合物が代表的なNISであり、洗剤等の目的で非常に多くの種類が合成、使用されている。これらのNISのうちの代表的なものをTable 1(3)~(5)に示した。大きく分けて、置換基がアルキル基(3)とアルキルフェニル基(4)のものがある。このほかに(5)に示すようなソルビタン系などがある。Table 1に挙げたPOE化合物はほんの一例であり、書籍、試薬カタログ等の間で構造式の違いが見られ商品名も異なる。

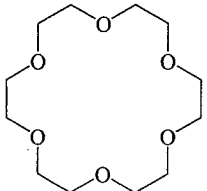
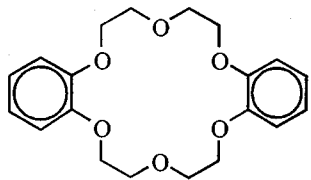
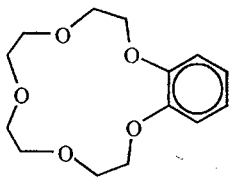
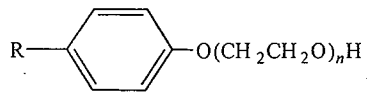
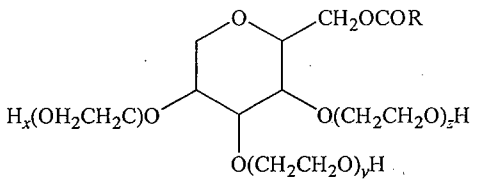
本総説ではPOE化合物を以下のような表記法で略記した。例えば、 CH_3 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ はC1、C12で表し、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$ もしくは $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6-$ は(EO6)で表す。すなわち、C12(EO6)は $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$ であり、C1(EO2)C1は $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$ を示す。Table 1に示すように、両端とも置換されていないものは PEG_n と略記する。また、Triton XはTxとし、例えばTriton X-100はTx100と表す。

2.2 POE化合物の構造

はじめに、POEのEO部の立体配座及び全体の構造について説明する。Fig. 1に最も簡単なPOEであるC1(EO1)C1について、(a) trans-gauche-trans (tgtと略記)及び(b) trans-trans-trans (ttt)の構造を示す。以後の構造図においても簡単のため、水素原子を省略する。Fig. 1(a)に示すように、tgt構造ではC-O結合の両端の炭素はtransであり、C-C結合の両端の酸素はgaucheの配置となっている。EO鎖を繰り返すPOE化合物において、このtgtの単位構造が-tgt-tgt-tgt-tgt-のように続くと、EOはらせん状構造となる(Fig. 2)。途中にttt構造 {Fig. 1(b)}を含むと、この部分でらせんが中断され、外側へ折れ曲がった構造となる。GaucheがEO一つおきに反対を向く場合、すなわち-tgt-tg't-tgt-tg't-の構造をとると、らせんが平面的に巻くようになり、EOが6単位ほどで1巻きとなる。Fig. 3(a)に分子力場計算で得られたPEG7の構造を示す。したがって、EO単位が6の環である18-crown-6は安定な構造を持つ。環のキャビティとほぼ同じイオンサイズを持つ K^+ に配位した18-crown-6錯体の構造をFig. 3(b)¹⁴⁾に示すが、錯体を形成していない場合でもこのような非常に対称性の高い構造を持つと考えられる。

非環状ポリエーテルでも錯体については、単結晶構造解析により構造が明らかにされている。しかし、錯形成をしていないPOE自身の構造については、溶存状態の構造はもちろん、固体状態でも単結晶を得ることが難しいため、

Table 1 Typical POE compounds

Cyclic POE compounds (Crown ether)		
Typical examples		
		
18-crown-6 (18Cr6)	Dibenzo-18-crown-6 (DB18Cr6)	Benzo-15-crown-6 (B15Cr5)
Non-cyclic POE compounds	Typical examples	
(1) Poly(ethylene glycol). PEG: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Tetraethylene glycol PEG4: $n=4$	
(2) Poly(ethylene glycol) dialkyl ether: $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$	Tetraoxyethylene dimethyl ether C1(E04)C1: $\text{R}=\text{CH}_3$, $n=4$	
(3) Polyoxyethylene alkyl ether: $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Brij 35: $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $n_{\text{av}}=23$ Brij 76: $\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $n_{\text{av}}=10$ Monodispersed POE C12(EOn): $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $n=4, 6, 8$	
(4) Polyoxyethylene alkylphenyl ether: 	Triton X-100 Tx100: $\text{R}=\textit{i}\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n_{\text{av}}=10$ Triton X-305 Tx305: $\text{R}=\textit{i}\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n_{\text{av}}=31$ Triton X-405 Tx405: $\text{R}=\textit{i}\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n_{\text{av}}=43$	
(5) Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester: 	Tween 20: $\text{R}=\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $x+y+z=20$ Tween 60: $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $x+y+z=20$	

単結晶を用いた X 線構造解析はなされていない。しかし、X 線回折、赤外 (IR)・ラマン (Raman) 分光、核磁気共鳴 (NMR) 分光法などのスペクトル法、また、分子動力学計算などにより詳しく調べられている。X 線回折測定で PEG の EO 部分のコンホメーションが推定されている¹⁵⁾¹⁶⁾。液体、もしくは結晶の純粋な PEG の IR が測定されている^{17)~20)}。また、純粋なもしくは、水中の Tx²¹⁾²²⁾ や Brij³⁵⁾²³⁾ のミセルの IR や Raman が測定されている。これらの論文ではシグナルの解析、基準振動解析がなされてい

るものもあり、EO 部分の立体配座は主に tgt 構造から成っていることを報告している。また、ttt の構造も存在し、その部分はジグザグ構造となると推定している。

水溶液の中の PEG の Raman 測定が行われており、水との相互作用について調べられている²⁴⁾。水溶液中でも、純粋な PEG と同様の構造を持っているが、水の添加により構造性は高まり、ttt の割合は減少すると報告されている。Matsuura らは IR 及び Raman 測定法を用いて数多くの系について調べている^{25)~30)}。両端をメチル基とした比

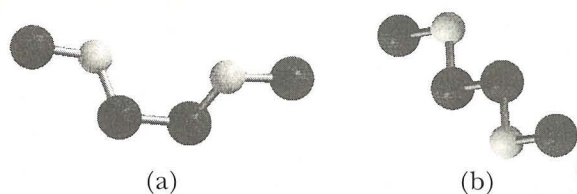


Fig. 1 Structures of $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
(a) trans-gauche-trans (tgt) conformation; (b) trans-trans-trans (ttt) conformation



Fig. 2 Structure of PEG7 having $(-\text{tgt}-)_n$ conformation

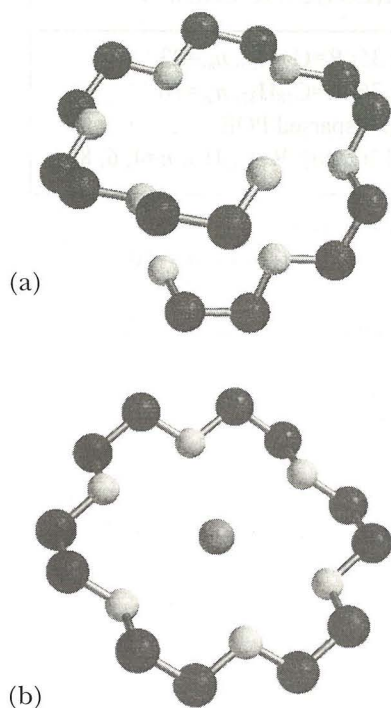


Fig. 3 (a) Structure of PEG7 having $(-\text{tgt-tg}'\text{t}-)_n$ conformation. (b) Structure of 18-crown-6 complex of K^+ . Central atom is K^+ .

較的短い POE, $(\text{C1}(\text{EO}_n)\text{C1}, n = 1 \sim 6)$ について, EO 部分と H_2O の相互作用, 構造について詳しい情報を得た. これらの結果より, 水のネットワーク中に POE 化合物がはまり込んだ構造を推定している. 水-PEG の混合物の全濃度領域におけるマイクロ波の時間領域反射測定法により, EO 酸素への水の配位が調べられており, EO 酸素 1 つに対し 1.7 分子の水が配位した単位で POE が形成され

ている構造を推定している³¹⁾. 水とポリエーテル-ポリオール化合物の混合系について EO 鎖の水分子束縛状態が高周波分光法で測定されている³²⁾.

EO 中の隣り合ったメチレンプロトンが等価な $\text{C1}(\text{EO1})\text{C1}$, 及びほぼ等価となる高分子量の PEG について, C-13 サテライトバンド法により, これらのプロトン間のカップリング定数が求められている³³⁾. また, C-13 のスピン-格子緩和時間の温度依存性が測定されている³⁴⁾. 可視・赤外レーザーを用いた和周波分光法³⁵⁾及び中性子鏡面反射法³⁶⁾により, アルキルエステルの水表面における単層膜の構造が測定されている.

計算機による構造のシミュレーションがいろいろな系で行われている. 分子力場計算 (MM) を用いて, 最も安定構造を持つ t, g 配置の組み合わせを推定する試みがなされた³⁷⁾. また, 物性データと ab initio 計算から得られた力場の値を用いて分子動力学 (MD) 計算を行い, 純粋な PEG オリゴマーについてのコンホメーションの解析や, 粘度などのパラメーターとの比較が行われている³⁸⁾. MD 計算によるアモルファス PEG のモデリングがなされている³⁹⁾. Bedrov らは, 量子化学を基礎とした力場計算や MD 法により, 水溶液中の $\text{C1}(\text{EO1})\text{C1}$ 及び低重合度の PEG の水との相互作用, 構造, 熱力学について次のように報告している^{40)~43)}. EO と H_2O の結合は水の二量体の $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ 結合にほぼ等しく, 水構造に最も適合した構造として, EO の tgt 立体配座が最も安定である⁴⁰⁾. これは, 水の構造をどのように求めるかに大きく依存している⁴¹⁾. POE の周りの水の動き⁴²⁾や EO と H_2O の水素結合⁴³⁾についての計算結果は, 中性子回折や熱力学的諸量をよく説明する. ab initio による計算もこれらの結果を支持しているが, 適用するパラメーターが重要であることが指摘されている⁴⁴⁾. Monte Carlo 法によって $\text{C12}(\text{EO3})$ のアルキル基の先端を壁に固定した水中の EO の構造が推定されている⁴⁵⁾.

3 POE 化合物錯体の構造と反応

3.1 錯体の結晶構造

アルカリ金属イオンや重金属イオンの錯体の結晶構造が求められている. 多くの場合, 単結晶を得るために, POE の両端をアルキル基もしくは芳香環で置換した化合物が用いられている. これらの錯体はほとんどの場合, クラウンエーテル錯体と類似の構造を持ち, EO の酸素が金属イオンを取り巻いて配位している. Saenger らは配位原子の数を変化させた一連の POE 化合物について, アルカリ金属イオン錯体の構造を決定した^{46)~54)}. 結晶構造の得られている錯体の配位子の例を Fig. 4 に示す. これらの配位子の配位原子数は, 5 (1), 6 (2), 7 (3), 10 (4), 11 (5) である. 5 のような場合, ニトロ基が 2 座配位子

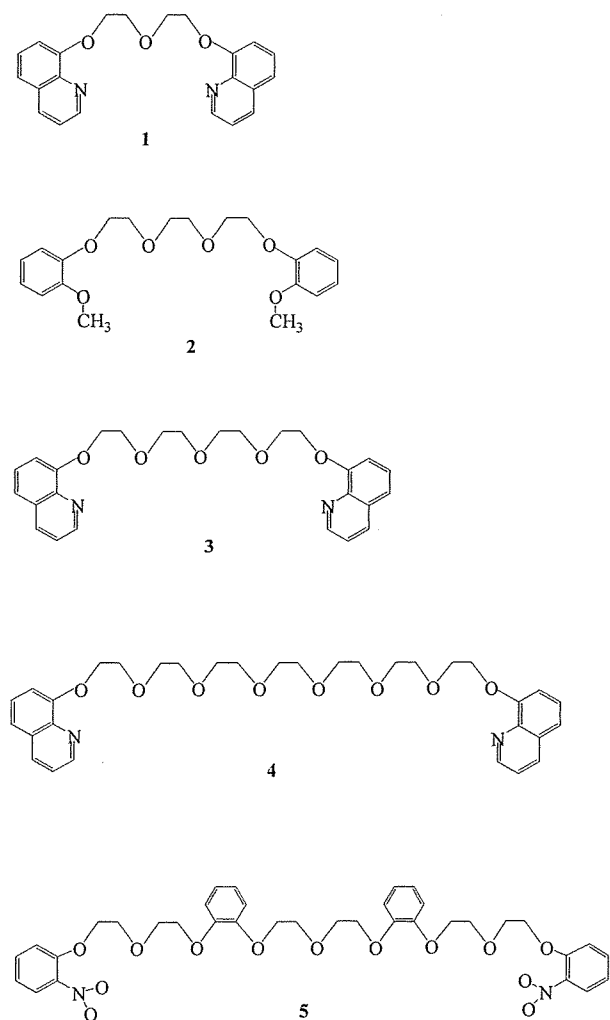


Fig. 4 Examples of POE compounds having various number of coordinating atoms

となることがある。結晶化の都合により、末端の配位原子は、8-ヒドロキシキノンの窒素やニトロ基の酸素などである。また、金属イオンも主に Rb^+ であるが Na^+ や K^+ の場合もあり、対陰イオンは I^- もしくは SCN^- である。Fig. 5 に POE 配位子が 1, 4, 5 の錯体の結晶構造を示す⁴⁶⁾。このように POE の配位原子や対陰イオンが異なっても、配位原子数に対する構造の一般的な傾向が得られる。18-crown-6 の配位構造を基本として、上下に 1 原子ずつの配位を考慮すると 8 配位となる。したがって、POE の配位原子数が 7 以下の場合、POE のみでは金属の配位数が満足されず、対陰イオンが配位することになる。この対イオンが橋渡しとなって 2 量体を形成する場合がある。Fig. 5(a) に 1 の錯体の 2 量体構造を示す。配位原子数が酸素 7 つで末端にカルボキシル基を持つ POE の K^+ 錯体においては、カルボキシル基が橋渡しとなった 2 量体を形成する⁵⁵⁾。Fig. 5(b) に示すように、4 の錯体の場合 POE がらせん構造をとることにより 10 配位の錯体を形成する。配

位原子が更に多い場合、もしくは金属イオンが小さい場合には、Fig. 5(c) に示すように一つの POE に 2 原子の金属イオンを含む複核の錯体を形成する。

水銀(II) 塩化物の一連の POE 錯体の構造が得られている。C1(EO4)C1 及び C2(EO4)C2 の錯体では、POE の 5 つの酸素原子がほぼ同一平面で水銀に配位し、2 つの塩化物イオンがアキシャル位から配位している⁵⁶⁾⁵⁷⁾。C2(EO6)C2 が配位する場合、すなわち EO 鎖が 6 つになると Fig. 6 に示すように 2 原子の水銀を含む複核構造となる⁵⁸⁾。すなわち、POE の真ん中の酸素が両方の Hg に配位し、両側の 3 つの O はそれぞれの Hg に配位したらせん構造を示す。塩化カドミウムの C1(EO4)C1 錯体は直鎖の $(\text{CdCl}_2)_4$ 核に 2 分子の POE が配位した 4 核錯体を形成する⁵⁹⁾。一端にカルボキシル基を持った POE 化合物 (=HL) の亜鉛錯体は $\text{Zn}(\text{ML}_2)_2$ の組成の結晶を生成する (M^+ はアルカリ金属又はアンモニウムイオン)。この錯体中では亜鉛イオンには末端のカルボキシル基が配位しており、EO の酸素は M^+ に配位している⁶⁰⁾。

一連の 3 価の希土類元素の塩化物 (LnCl_3) のテトラエチレングリコール (PEG4) 錯体の構造が求められている⁶¹⁾。いずれの金属においても、ほとんどの場合 PEG4 の 5 つの酸素原子は配位しているが、金属イオンによって水分子や塩化物イオンの配位数が異なり、構造も異なる。例えば、 La^{3+} は 2 つの Cl^- で橋渡しされた 2 量体であるが、他のイオンには水が配位し単量体である。その水和数は Cl^- の配位数によって変化する。ネオジム(III) 硝酸塩の PEG5 錯体の構造が報告されている⁶²⁾。この錯体では、EO の 6 つの酸素と 1 つの硝酸イオンの 2 つの酸素及び 1 つの硝酸イオンの 1 つの酸素の計 9 つの酸素がネオジムに配位した 9 配位錯体である。

3.2 溶液中の錯形成

環状のクラウンエーテルの錯生成定数については膨大な量の報告があるが^{63)~65)}、非環状 POE の錯生成定数の報告は限られている。水中での POE の錯生成定数はかなり小さいため、ほとんどの場合配位力の弱い溶媒中での値が求められている。特にメタノール中の平衡が最もよく研究されている。電導度測定により PEG⁶⁶⁾、フェニル基を持った POE⁶⁷⁾ 及び $\text{C}_m(\text{EO}_n)$ ($m = 6 \sim 12$, $n = 4 \sim 8$) のアルキル基の H を F で置換した POE の錯形成や電導度への影響などが調べられている⁶⁸⁾。電導度及びイオン対解離定数より錯体の構造が推定されている⁶⁹⁾。Okada は陽イオン交換樹脂へのアルカリ金属イオンの吸着平衡を利用し、メタノール中⁷⁰⁾⁷¹⁾及びイオン交換樹脂中⁷²⁾での種々の $\text{C}_m(\text{EO}_n)$ 型 ($m = 1, 12$, $n = 1 \sim 20$) の POE 化合物とアルカリ金属イオンとの錯生成定数を求めている。熱量測定⁷³⁾⁷⁴⁾や電位差滴定⁷⁵⁾を用いた平衡解析もなされている。

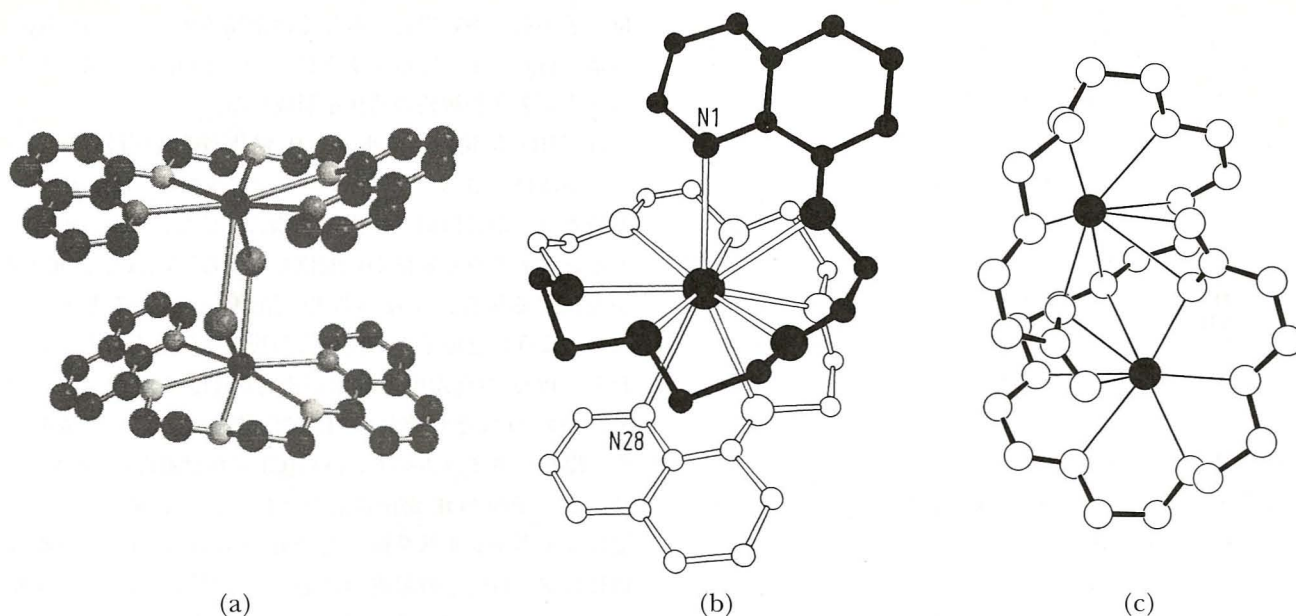


Fig. 5 Examples of structures of alkali metal ion complexes of POE determined by single crystal X-ray diffraction
 (a) Dimeric complex of RbI with compound 1: $(1 \cdot \text{RbI})_2$. Two Rb^+ ions are bridged by two I^- ions. (b) Cationic complex of Rb^+ with compound 4 in $4 \cdot \text{RbI}$. I^- ion is not coordinating to Rb^+ ion. (c) Dinuclear complex of KSCN with compound 5: $5 \cdot (\text{KSCN})_2$. Oxygen atoms of nitro groups are bridging K^+ atoms. SCN^- coordinating to K^+ and benzene rings are omitted for simplicity.

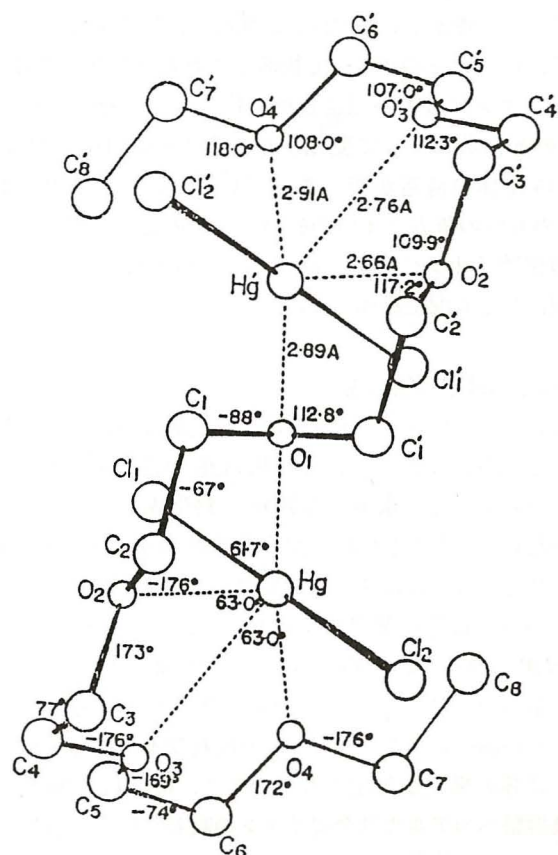


Fig. 6 Structure of dinuclear complex of HgCl_2 with $\text{C}_2(\text{EO}_6)\text{C}_2$ determined by single crystal X-ray diffraction: $[\text{C}_2(\text{EO}_6)\text{C}_2](\text{HgCl}_2)_2$

測定法による生成定数の違いの誤差はあまり大きくないと報告されている⁷⁵⁾。溶媒抽出法により得られた抽出定数を、有機溶媒中での錯体の安定度の比較に用いることがある。しかし、後述するように、これらの値には金属イオンの分配定数が寄与しているため、金属間の比較に用いることはできない。この金属イオンの分配定数を補正したジクロロエタン中⁷⁶⁾⁷⁷⁾及び4メチル-2-ペンタノン (MIBK) 中⁷⁸⁾の生成定数が報告されている。PEGの K^+ 錯体の生成定数の理論的な計算もなされている⁷⁹⁾。

代表的な POE のアルカリ金属イオンとの錯生成定数の値を Table 2 に示す。また銀イオンとアルカリ土類金属イオンの定数の一例を Table 3 に示す。これらの表には比較のため 18-crown-6 の定数も載せてある^{80)~82)}。アルカリ金属イオン (M^+) の PEG (L) 錯体の生成平衡における、EO 鎖の長さ (n) に対する $\log K$ の変化を Fig. 7⁷⁰⁾ に示した。この図の平衡定数は次のように定義される。



$$K_1 = [\text{ML}^+]/[\text{M}^+][\text{L}] \quad (2)$$



$$K_2 = [\text{M}_2\text{L}^{2+}]/[\text{ML}^+][\text{M}^+] \quad (4)$$

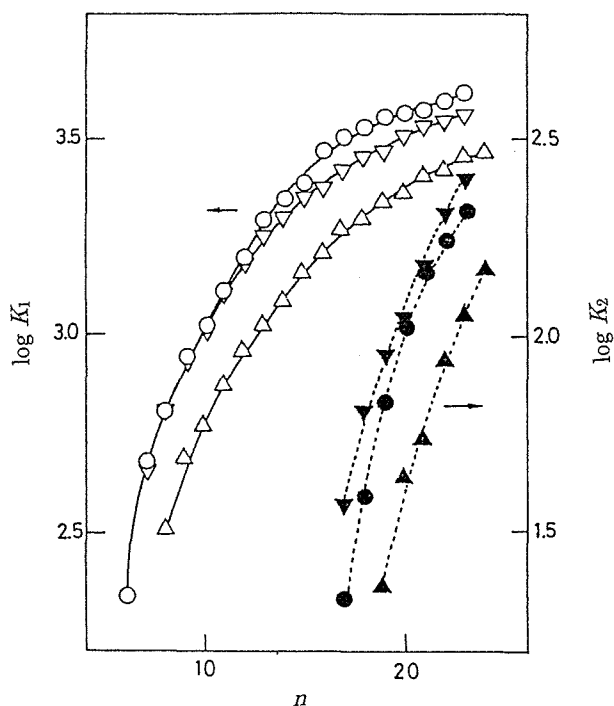
これらの結果から分かるように、EO 数が同程度であれば、クラウンエーテルに比べ非環状の POE の錯生成定数はかなり小さく、金属イオン間の定数の差も小さい。しか

Table 2 The logarithmic formation constants of alkali metal ion complexes of POE compounds

Compound	C12(EO22)	Tx100	C1(EO5)C1	18Cr6	Tx100	C12(EO6)	18Cr6
<i>n</i>	22	9.8	5	6	9.8	6	6
Li ⁺					7.97	6.75	8.20
Na ⁺	2.07	1.52	1.54	4.32	9.30	8.45	9.71
K ⁺	2.50	2.72	2.07	6.29	9.46	8.32	11.21
Rb ⁺	2.56	2.77	1.98	5.32	8.73	7.35	9.85
Cs ⁺	2.57	2.98	1.76	4.44	7.56	5.93	7.96
Solvent	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	DCE	DCE	DCE
Ref.	74	74	75	80, 81	76	76	82

Table 3 The logarithmic formation constants of Ag⁺ and alkaline earth metal ion complexes of POE compounds

Compound	C1(EO5)C1	18Cr6
Ag ⁺	1.8	4.58
Ca ²⁺	2.29	3.87
Sr ²⁺	2.53	6.84
Ba ²⁺	2.31	7.31
Solvent	MeOH	MeOH
Ref.	80, 81	80, 81

Fig. 7 The effect of number of EO unit, *n*, on the formation constant of alkali metal ion complexes with PEG_{*n*} in methanol

Open marks: log K_1 , filled marks: log K_2 ; Symbols: ○: K⁺, ▽: Rb⁺, △: Cs⁺

し, EO数が増加するにつれ, POEの錯生成定数は増加する (Fig. 7). また, EO単位が17以上では2:1錯体 (M_2L^{2+})も生成する. 種々の溶媒の中で生成定数が求められており, 溶媒効果が議論されている^{83)~87)}. また, メタノールからアセトニトリル (AN)へのアルカリ金属錯体の移行自由エネルギーが求められている⁸⁷⁾. プロピレンカーボネート (PC)-AN混合溶媒 {配位力 (DN)一定}及びAN-ニトロメタン (NM)混合溶媒 (誘電率一定)中でアルカリ金属イオンのPEG錯体の生成定数が求められている⁸⁶⁾. これらの結果はDNの大きな溶媒では錯形成が弱められるが, 誘電率にはあまり影響を受けないことを示している. Table 2からも分かるように, 配位力のほとんどない溶媒であるジクロロエタン (ドナー数DN=0)中では, 錯生成定数は非常に大きい. また金属イオンによる違いも大きく, K⁺, Na⁺で極大値を示す. このように, 非環状のPOEでも錯体の構造で示したように, ある程度の最適なキャビティサイズを持つことが分かる. また, *n*の増加とともに生成定数は増加し, その変化はキャビティサイズを考慮した統計的な予測と一致する⁷⁷⁾.

種々のEO鎖長のPOE化合物についてプロトンNMRの化学シフトへのアルカリ及びアルカリ土類金属イオンの添加の影響が調べられている^{88)~91)}. 金属イオンの添加による低磁場シフトから定性的に錯形成の程度が推定されている. 最近Sawadaらにより, 一連のR(EO_{*n*})及びその錯体の高分解能NMR測定がなされ, スペクトルが厳密に解析されている⁹²⁾⁹³⁾. PEGに溶解したLi-7NMRのスピングリッド緩和時間⁹⁴⁾, Li⁺-OのIR伸縮振動⁹⁵⁾, 超音波緩和とNMR⁹⁶⁾が測定され, Li⁺錯体の動的な挙動が議論されている. アルカリ及びアルカリ土類金属イオンの添加によるRamanの差スペクトルより錯形成が議論されている⁹⁷⁾. PEG中でZnBr₂にLiBrを加えることにより, 逐次にZnBr₄²⁻までのプロモ錯体を生成することがIR, Raman及びX線吸収端微細構造 (EXAFS)により確かめられている⁹⁸⁾. 電位差測定法により, PC中の一連の希土類金属イオンのC1(EO4)C1との錯生成定数が求められており, 15-crown-5とbenzo-15-crown-5の中間の値を持つことが

報告されている⁹⁹⁾。このほか、気相中での反応について、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法と気相イオンクロマトグラフィーを組み合わせた独自の手法を用いて、PEG-Na⁺錯体のコンホーメーションについての実験的な知見が得られている¹⁰⁰⁾。

4 分析化学への応用

4.1 溶媒抽出法

POE化合物の錯生成反応を分析化学へ応用する最も基本的で代表的な手法は、POE化合物の金属錯陽イオンと親油性の陰イオンから成るイオン対を有機溶媒へ抽出する方法である。この方法ではイオン対の構成成分である、① POE化合物、② 錯生成する金属イオン、③ 対陰イオンのそれぞれの分析法に応用できる。その中でもPOE化合物の定量に応用した例が最も多く、JIS法のNISの定量法でも、チオシアン酸アンモニウム溶液で生成するテトラチオシアナトコバルト(II)を、(POE-NH₄⁺)₂・Co(SCN)₄²⁻のイオン対の形で有機溶媒中へ抽出し、有機相中のCo(SCN)₄²⁻の吸光度を測定することによりPOEの濃度を求める方法が採用されている。以下に抽出法の研究の流れを、POE化合物錯体のイオン対の構造式、① POE-② M⁺③ X⁻、(1価金属イオンの例)で示した①~③のそれぞれに分けて概観する。更に④として、その他のPOE化合物を溶質として用いる場合の抽出関連の研究について簡単に紹介する。

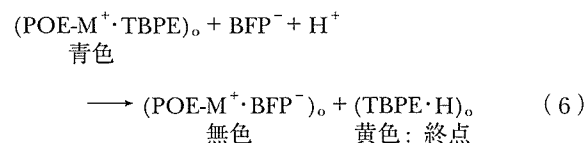
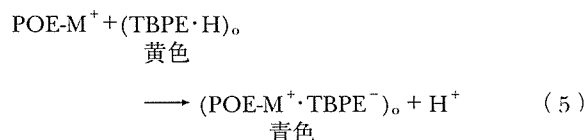
4.1.1 非イオン性界面活性剤 (NIS) (①) イオン対抽出法を用いるNISの分析は、基本的にはPOE型のNISの総量を対象とするもので、特別な測定装置を用いない一般法として位置づけられる。

Favrettoらは一連の詳細な報告の中で、POE化合物の吸光光度定量法として、POE-Na⁺もしくはPOE-K⁺錯体とピクリン酸イオンのイオン対をジクロロエタン中へ抽出した後、ピクリン酸イオンの吸光度を測定する方法を提案している。この方法で1 ppm以下のPOE化合物の定量が可能である^{101)~104)}。また、通常使用されている多分散POE(EO単位の異なるPOE化合物の混合物)に加え、単分散POE(EO単位数: $n = 4 \sim 15$)を用いて、EO単位数の違いによるピクリン酸カリウムの抽出率の変化を調べた。その結果から9EO単位でK⁺を完全に覆った安定な錯体を生成すること、更にEO鎖が長い場合には、POE-(K⁺)₂型の錯体が生成する可能性を示唆している¹⁰⁵⁾。

抽出後の吸光度を増大させることによる、POE化合物の定量感度向上の試みがなされている。テトラプロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)¹⁰⁵⁾、チオシアン酸鉄(III)錯体¹⁰⁶⁾、チオシアン酸亜鉛(II)錯体¹⁰⁷⁾をそれぞれ対陰イオンに用いる方法などが報告されている。特にTBPE法では、ピクリン酸イオンを用いた場合に比べて

更に5~6倍感度が向上している。バイオ関連分野では、NISミセルやPOEで修飾したリポソーム中にDNAを内包し、細胞内に導入する方法が盛んに研究されている。前述の抽出法は環境分析など一般的な試料だけではなく、例えばリポソームに付加したPOE化合物の分析にも応用されている¹⁰⁸⁾。

近年、分析に用いる試薬の軽減が重要視されている。特に有機溶媒については環境への負荷の観点から、質・量において改善が求められている。抽出法において、用いる試薬の量を軽減するために、POE化合物を単独でトルエン抽出した後、少量のFeCl₃とKSCN溶液を加えて発色させる方法{チオシアン酸鉄(III)錯体法}が提案されている¹⁰⁹⁾。またイオン対抽出をフローインジェクション分析(FIA)法に適應するための検討が行われている¹¹⁰⁾。目視簡易分析法としてイオン会合滴定法へ応用した研究も報告されている¹¹¹⁾。この方法の原理は、指示薬としてTBPEを加えPOE-M⁺・TBPE⁻のイオン対を抽出{青色、式(5)}した後、TBPEと置換可能な陰イオン{tetrakis(4-fluorophenyl)borate, BFP⁻}で滴定を行い、TBPE・H(黄色)の遊離で終点を決定{式(6)}する。



更にPOE化合物錯体と対陰イオンのイオン対をメンブランフィルター上に捕集濃縮した後、吸光光度定量する方法が報告されている¹¹²⁾¹¹³⁾。

POE化合物をイオン対抽出定量する方法では、陰イオン性界面活性剤や陽イオン性界面活性剤が共存する場合には干渉を示すことになるので、前処理で分離する必要がある。前処理法としてはイオン交換樹脂による分離法が一般的であるが、近年、メンブランフィルターに陽イオン界面活性剤を捕捉除去する簡易分析法¹¹⁴⁾や、2種類の固相抽出カートリッジを用いてPOE化合物の濃縮と陰・陽イオン界面活性剤の除去を行う方法が報告されている¹¹⁵⁾。また、POE-Ca²⁺錯体の水-ニトロベンゼン間移行をサイクリックボルタンメトリーで検出する方法が提案されている。この方法では検量線はPOE化合物{R(EO10)}濃度が $1.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Mの範囲で直線となり、イオン性界面活性剤の影響をほとんど受けない¹¹⁶⁾。

4.1.2 POE化合物と錯形成する金属イオン (②)

Table 4 The logarithmic extraction constants of alkali metal ion complexes of POE with picrate ion, log K_{ex}

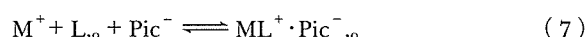
Compound	C12(EO6)	C12(EO6)	Tx100	18Cr6	7 ^{a)}	7 ^{a)}
<i>n</i>	6	6	9.6	6	5	6~9
Li ⁺	1.25	2.29	1.10	2.11	-10.9	-10.7
Na ⁺	2.29	3.04	2.54	3.44	-10.4	-10.3
K ⁺	3.22	3.71	3.84	6.17	-9.9	-9.6
Rb ⁺	3.15		3.86	5.68	-9.95	-9.6
Cs ⁺	3.01	3.28	3.67	4.86	-10.2	-9.7
Solvent	DCE	MIBK	DCE	DCE	CF ^{b)}	CF ^{b)}
Ref.	120	78	119	82	126	126

a) Compound 7: Counter anion (picrate) is not necessary for ion-pair extraction; b) CF: Chloroform

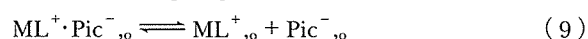
POE 化合物と錯形成する金属イオン (中心金属イオン) については, 金属イオンの抽出性に関する基礎的観点からの研究が多い. クラウンエーテルによる同様のイオン対抽出系の基礎的な研究が盛んに行われており, それとの比較もポイントとなっている. しかし, クラウンエーテルのイオン対の抽出定数は多数報告されているのに対し, POE 化合物の場合には金属イオンの抽出性を抽出定数で示している例は多くない. 金属イオンの抽出性の研究成果は, ①の POE 化合物や, ③の対陰イオン中の金属イオンの抽出定量法の構築に加え, 同様の反応を原理とするクロマトグラフィーやイオン選択性電極・膜などに対し基礎的な知見を与えている.

EO 鎖長の異なる POE 化合物とアルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオンの組み合わせによる抽出性の違いについて多くの研究がある. Jaber らはこれらの金属イオンの抽出性を調べ, イオン選択性電極への適応を検討している¹¹⁷⁾. Yanagida らは, K⁺と安定な錯体を生成するためには 7EO 単位が必要であること, C12(EO8) の抽出能は 18-crown-6 の 1/6 であるが, EO 鎖が長くなるとクラウンエーテルに匹敵する抽出能を持つことを報告している¹¹⁸⁾.

抽出成分の分配比とイオン対構成成分濃度の対数プロット (log-log プロット) により抽出平衡の解析が行われるが, POE 化合物の抽出系では log-log プロットに化学量論を示す整数関係が得られていなかった. そこで Kikuchi らは, POE-(アルカリ金属イオン⁷⁷⁾⁷⁸⁾¹¹⁹⁾¹²⁰⁾, アルカリ土類金属イオン¹²¹⁾)-ピクリン酸イオンをジクロロエタンや MIBK へ抽出する際の抽出平衡を詳細に検討した. その結果, 有機相中でのイオン対の解離平衡を考慮することによって抽出平衡を完全に説明することができ, それぞれの化学種の抽出定数を得た. すなわち, ピクリン酸イオン (Pic⁻) を対陰イオンとして, アルカリ金属イオン (M⁺) を POE 化合物 (L) で抽出する場合を例にとると, 基本的にはイオン対の抽出 {式(7)} とイオン対の解離 {式(9)} で表すことができる.



$$K_{ex} = \frac{[ML^+ \cdot Pic^-]_o}{[M^+][L]_o[Pic^-]} \quad (8)$$



$$K_{ip,o}^{-1} = \frac{[ML^+]_o[Pic^-]_o}{[ML^+ \cdot Pic^-]_o} \quad (10)$$

4EO 単位の POE 化合物では POE : M⁺ : Pic⁻ = 2 : 1 : 1, 平均 EO 単位数が 16.8 以上の POE 化合物の場合には POE : M⁺ : Pic⁻ = 1 : 2 : 2 のイオン対も付加的に生成される. 主な POE 化合物によるアルカリ金属イオンの抽出定数を Table 4 及び Fig. 8 に示した. 比較のため 18-crown-6 の値も載せた. イオン対の抽出定数は, 中心金属イオンによって K⁺ ≈ Rb⁺ > Cs⁺ > Na⁺ > Li⁺, Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ の順であり, EO 単位数にかかわらず 18-crown-6 とほぼ同じ選択性を示した.

イオン対の抽出平衡は, キレート系抽出平衡に習って, 水相中での錯形成, イオン対生成そしてイオン対が分配する機構 (Scheme 1) を考えることが多い. この機構の仮定では, 抽出定数は Scheme 1 に示した各素平衡の平衡定数を用いて式(11) で表される.

$$\log K_{ex} = \log K_{d,ip} - \log K_{d,L} + \log K_{comp,aq} + \log K_{ip,aq} \quad (11)$$

一方, 各イオンが有機相へ分配した後, 有機相での錯形成とイオン対が生成する機構 (Scheme 2) で考えることができる. この仮定により, 抽出定数は式(12) で表すことができる.

$$\log K_{ex} = \log K_{d,M} + \log K_{d,Pic} + \log K_{comp,o} + \log K_{ip,o} \quad (12)$$

抽出定数は平衡定数なので, どちらの機構で考えてもよい. Scheme 2 における各イオンの分配は一般的に議論さ

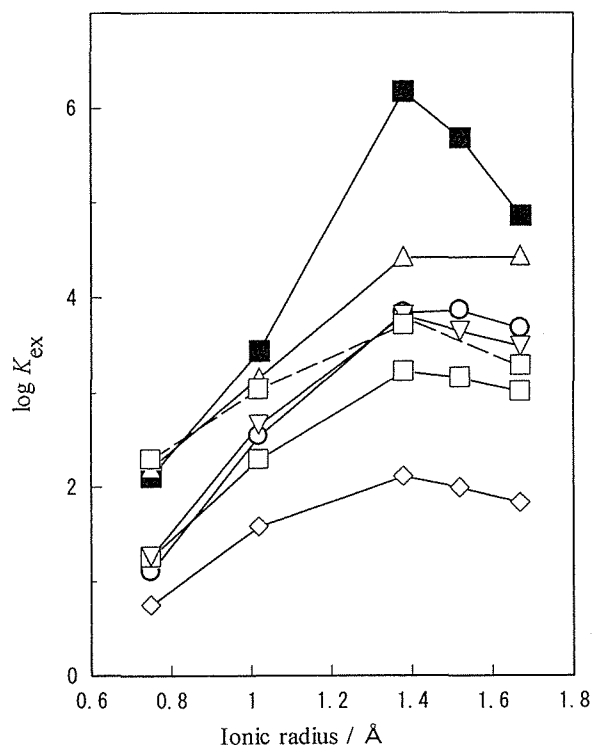
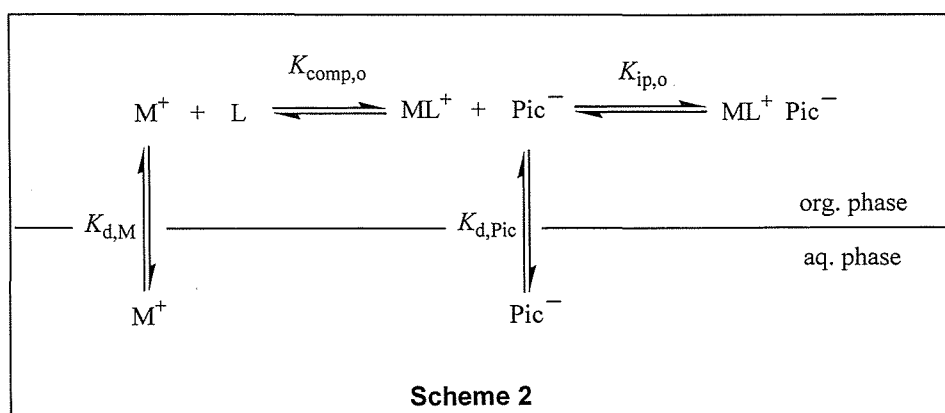
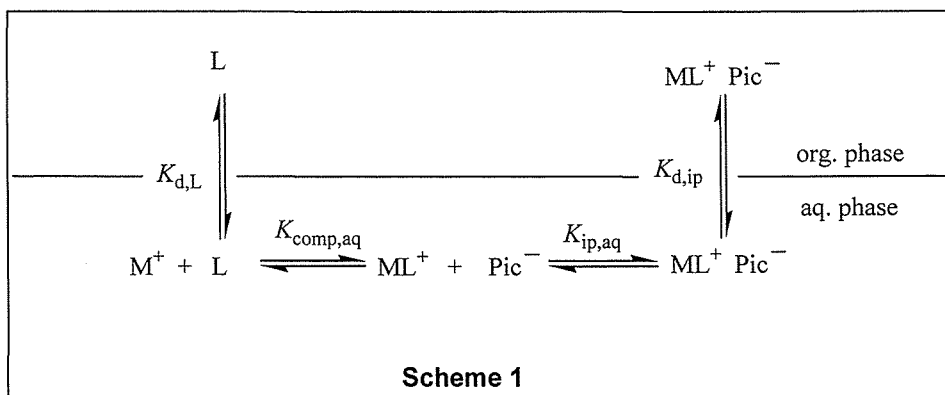


Fig. 8 Plots of extraction constants of alkali metal ions with POE compounds, $\log K_{ex}$, as a function of ionic radius of alkali metals. Symbols: \diamond C12(EO4), \square C12(EO6), ∇ C12(EO8), \circ Tx100, \triangle Tx305, \blacksquare 18Cr6; Solvent: solid lines = DCE, broken line = MIBK

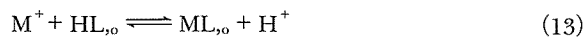
れるイオンの溶媒間の移行のエネルギーである。金属塩単独での分配平衡 ($K_{d,M}$, $K_{d,Pic}$) を求めることによって、式 (12) の関係から有機相 {ジクロロエタン (DCE) 相⁷⁶⁾⁷⁷⁾, MIBK 相⁷⁸⁾} での POE 化合物錯体の生成定数を含めた抽出のすべての素平衡定数が明らかにされた。DCE 相中の POE 錯体の生成定数 (Table 2) は, $Na^+ \approx K^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$ の順であり Fig. 8 に示した抽出定数の傾向とは大きく異なる。抽出定数には $K_{d,M}$, $K_{d,Pic}$ の項の寄与が大きく影響しているためである。EO 基の数 n に対する抽出定数 $\log K_{ex}$ のプロットは、不規則な変化を示すが、前に述べたように、錯形成定数 $\log K_{comp}$ は統計的に予測される変化を示す⁷⁷⁾。

POE 化合物と錯生成する中心金属イオンとして、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン以外の金属イオンを用いる例として、Yoshida らは、POE-(Ln³⁺) 錯体 (Ln³⁺: ランタノイド及びイットリウムイオン) のジクロロエタンへの抽出挙動を報告している。Tx100, Tx405 による抽出では、抽出化学種は, $Tx : M^{3+} : Pic^- = 1 : 1 : 3$ と考えられ, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ など重希土類が比較的抽出が良く, Y³⁺ が最も抽出が悪い¹²²⁾。

Tx100 のような代表的な POE 化合物を部分的に修飾した新たな POE 化合物を合成し、抽出挙動が調べられている。Yoshida らは、リン酸と Tx100 の -OH 末端のエステル



結合で, TxH_2PO_4 (MTP), $(\text{Tx})_2\text{HPO}_4$ (DTP), $(\text{Tx})_3\text{PO}_4$ (TTP) の 3 種類の POE 化合物を合成し, ランタノイド, Y などの金属イオンの抽出挙動を調べた. これらの化合物の抽出能は $\text{MTP} > \text{DTP} > \text{TTP}$ の順であり, また原子番号の大きな金属ほど抽出がよい傾向にあった¹²³⁾. Sakai らは $\text{Tx}100$ や $\text{Cl}2(\text{EO}n)\text{Cl}$ の -OH 末端部分にプロトン解離性の色素 (パラニトロフェノール基) を導入した化合物 {6, 7 ($n = 2 \sim 9$)} を合成し, アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオンの抽出を検討した. この化合物はフェノールのプロトン解離により陰イオンとなればかつ発色することから, 対陰イオンを加えなくともアルカリ金属イオンは抽出され吸光度定量できる^{124)~126)}. このような解離型 POE 化合物 (HL) による, アルカリ金属イオン (M^+) の抽出平衡式と抽出定数は次のように定義される.

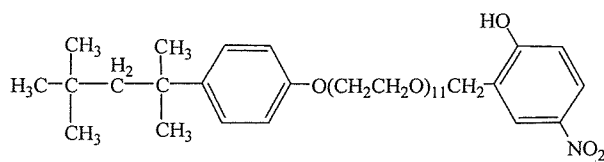


$$K_{\text{ex}} = [\text{ML}]_{\text{o}}[\text{H}^+]/[\text{HL}]_{\text{o}}[\text{M}^+] \quad (14)$$

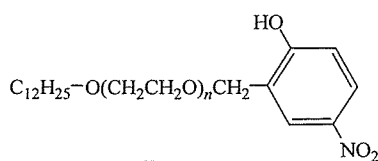
Table 4 に抽出定数の値を示した. これらの抽出定数が見掛け上非常に小さいのは, POE 化合物 (HL) の酸解離平衡が含まれているためである. 実際には適当な pH 条件により定量的な抽出が可能である. アルカリ金属イオンの抽出性は $\text{K}^+ \approx \text{Rb}^+ \geq \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順序となり, 中性の POE 化合物で報告されている結果と一致する.

Bartsch らは POE の両末端にカルボキシル基を導入した一連の化合物を合成し, アルカリ土類金属イオンの抽出性を検討した. その結果, POE 化合物 8 が, $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+} = 50$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 250$ (Mg^{2+} は抽出されない) のように Ba^{2+} に高い選択性を示すことを明らかにした¹²⁷⁾¹²⁸⁾.

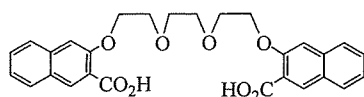
更に Hayashita らは, POE あるいは類似構造の末端にカルボキシル基を導入した一連の新規化合物 (9~14, H_2L) を合成し, 重金属イオンの抽出選択性や抽出平衡を検討した^{129)~131)}. 液膜輸送にも応用している¹³²⁾. これらの化合物は Pb^{2+} に対し高い選択性を示す. POE 部分を部分的にフェノキシで置き換えた場合, フェノキシの数が増すほど錯形成サイトの柔軟性が低下する. これに伴い化合物 14 では Pb/Cu 選択性が低下した. 化合物 9~13 では選択性に違いはないが, 9 の抽出化学種は金属:配位子が 1:1 型であるのに対し, 10~13 では 1:2 型であると報告されている¹³¹⁾. POE の末端にカルボキシル基を導入す



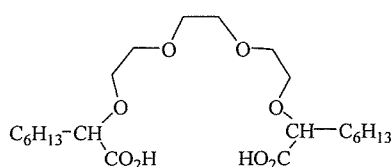
6



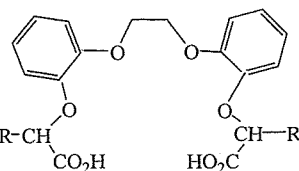
7



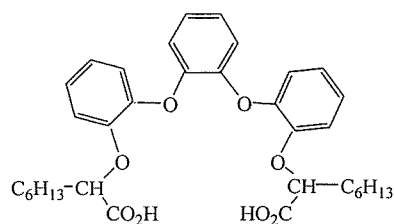
8



9



10: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ 11: $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$
12: $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 13: $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$



14

る化合物では、EO鎖によるサイズ効果と、ハードな酸素配位の環境によって多くの重金属イオンとの錯生成能が低下し、 Pb^{2+} に対する選択性が高まるとしている。

4・1・3 対陰イオン (③) POE化合物錯体を抽出剤に用い、対陰イオン中の金属イオンを抽出定量する方法が報告されている。この方法は、第四級アンモニウム塩を用いるイオン対抽出法と類似の手法であるが、対陰イオンとなる金属イオンの錯生成反応に加えPOE化合物錯体の生成反応を含むため、選択性の改善などを考える上で、反応系の柔軟性が高い。

Sotobayashiらは、種々の金属イオンをチオシアナト錯イオンやヨード錯イオンとしてPOE- M^+ 錯体 (M^+ : Na^+ , K^+ , NH_4^+)とイオン対抽出した後、吸光度法や原子吸光法(AAS)で定量する方法を報告している^{133)~135)}。チオシアナト錯イオンとしての金属の抽出性は、 $Zn(II) > Mo(V) > Co(II) > Fe(III) > V(IV) > Cu(I) > Hg(II) > Cd(II) > Pb(II) > Ni(II)$ の順であり、抽出条件によってこれらの金属イオンの分離法を構築することができる¹³³⁾。また、同様にウラニルイオンをチオシアナト錯体として抽出分離している¹³⁶⁾。Adamsらは、POE- M^+ 錯体 (M^+ : アルカリ金属イオン)による $Au(CN)_2^-$ の抽出機構について検討している。特に、極性の異なる有機溶媒(ベンゼン、1-ペンタノール、ニトロベンゼン)の比較を詳細に行い、更に分子力場計算よりPOE化合物錯体の構造について検討している¹³⁷⁾。AkitaらはEO単位の異なる種々のPOE化合物を用い、塩酸性溶液から $Au(III)$ を $AuCl_4^-$ として抽出する平衡について検討した。POE- H_3O^+ による抽出と考えられる¹³⁸⁾。Lambらは、POE化合物水溶液にトリクロロ酢酸を加えると第2液相が現れることを利用して、そこへのPOE化合物錯体のイオン対抽出を検討した¹³⁹⁾。中心金属イオンとしては通常の有機溶媒の場合と同様に Ba^{2+} , Pb^{2+} がよく抽出された。また対陰イオンとしては、 $Au(III)$, $Fe(III)$, $Ga(III)$ をクロロ錯体として、 $In(III)$ をブromo錯体として定量的に抽出できることを明らかにした。

4・1・4 その他の抽出法 (④) クラウンエーテルをキレート抽出における協同抽出剤に用いる研究が多くあるが、非環状のPOE化合物についても検討されている^{140)~142)}。Krutchininaらは、 $Co(II)$ と1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (Hpmbp)とのキレート錯体に対するTx100による協同抽出効果をクラウンエーテルの場合と比較している¹⁴²⁾。抽出化学種は、 $Co(pmbp)_2(Tx)$ であり、Tx100は18-crown-6よりも大きな協同効果を示した。

POE化合物の水-有機溶媒間の分配係数や速度は、溶媒抽出やクロマトグラフィーなどの基礎的な知見として重要である。水と種々の溶媒間(四塩化炭素¹⁴³⁾, クロロホル

ム¹⁴³⁾, ヘキサン¹⁴⁴⁾, イソオクタン¹⁴⁵⁾など)の分配について報告されている。

4・2 抽出法以外のPOE化合物錯体の利用

前述のPOE化合物の錯形成や溶媒抽出での分離機構が、他の分離分析あるいは選択的分析法に応用されている。例えば、イオン選択性電極(ISEs)の開発が検討されており、POE化合物と中心金属イオンの電位差分析や錯生成の反応解析へ応用されている^{146)~155)}。またこれらの電極をFIAに組み込んだ方法が提案されている¹⁵⁶⁾。更にEO鎖の長さの違いをISEsで分析する方法が報告されている¹⁵⁷⁾。このほか、クロマトグラフィーでは、EO及び類似の部位を有する新たな樹脂の開発^{158)~161)}と、移動相に含まれるPOE化合物の錯生成能の違いを利用した分析¹⁶²⁾¹⁶³⁾や錯生成とPOE化合物ミセルへの分配を利用した方法¹⁶⁴⁾¹⁶⁵⁾などが報告されている。また、前述のように、現在NISの精密分析のためにMSを検出器とする方法が盛んに研究されているが、ここでも Na^+ , K^+ , NH_4^+ などの共存下でPOE化合物錯体を検出する機会が多く、錯生成に関する知見が重要になっている。

低濃度であってもPOE化合物錯体と他の錯体や有機試薬との相互作用による新たな吸収帯や蛍光が観測される場合がある。Gorenshteinらは、U(IV)-bromopyrogallol red (BPR)錯体にPOE化合物と Ba^{2+} を加えることにより、U-BPR-Ba-POE = 1 : 2 : 2 : 2の錯体が生成し、吸収スペクトルが変化することを利用して高感度でPOE化合物あるいはU(IV)の定量ができることを報告している¹⁶⁶⁾。Němcováらは $Cu(II)$ -chromazurol S錯体溶液にPOE化合物とKClを加えることにより新たな吸収スペクトルが観測されることを見だし、FIAによるppmレベルのPOE化合物の定量法を提案している¹⁶⁷⁾。

鎖状のPOE化合物は金属イオンとの結合部位であるEO鎖の柔軟性が高い。これによりクラウンエーテルに比べて錯生成におけるエントロピー変化が不利となり、錯生成定数は相対的に小さくなる。また中心金属イオンに対する選択性も低下するケースが多い。これらは一般的にはEO鎖の柔軟性が分析化学的に不利に働く側面である。しかし、金属イオンの速い脱着が求められる場合や非選択的濃縮などでは有利に働く。またこの柔軟性を積極的に利用することも可能であり、例えば新たな機能性分子の設計などが期待できる。その一例を紹介する。

Nakamuraらは、POE鎖が錯形成することによる大きなコンホメーション変化を利用した蛍光プローブの開発を行っている。POE鎖を有し、両末端にアントラセンを導入した化合物(15)では、アルカリ土類金属イオンとEO鎖の錯形成により両末端のアントラセンのエキシマー形成が促進される(Fig. 9)。錯形成する前のモノマー蛍光と

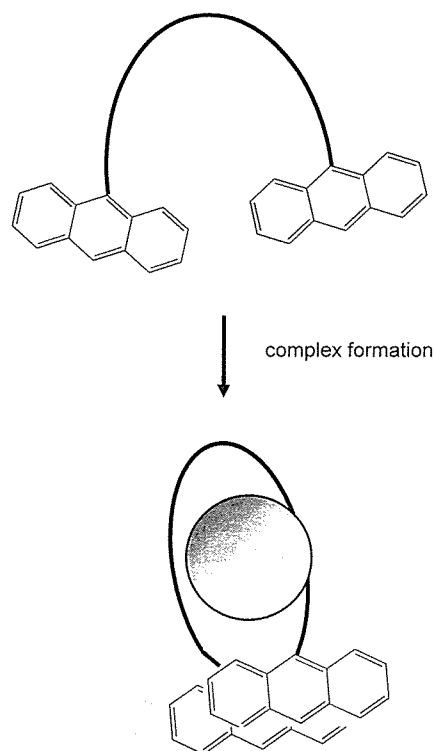
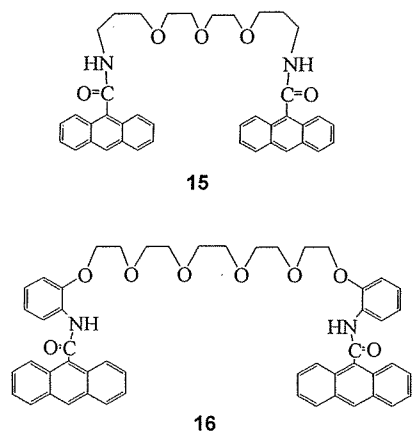


Fig. 9 Proposed conformational change of compound 15 by the complex formation

錯形成時のエキシマー蛍光のスペクトル変化は大きく、金属イオンの検出に利用できる¹⁶⁸⁾¹⁶⁹⁾。これとは逆に、フリーの分子ではエキシマー形成をしているが、錯形成することにより両末端の蛍光団（ピレン）が離れ、エキシマー蛍光からモノマー蛍光へスペクトルが変化する例も報告されている¹⁷⁰⁾。更に化合物（15）の POE と蛍光団（anthracenecarbonamide 基）の間にフェニル基を導入した化合物（16）では、フリーの分子は蛍光団の回転によってフェニル基からの分子内電子移動が起こり蛍光が消光される。しかし、錯体を形成した場合には、EO 鎖との立体障害により蛍光団の回転が抑制され発光が観測されるようになる。これは蛍光“Off-On”機能を持ったアルカリ土類金属イオンセンサーとして期待される¹⁷¹⁾。



4.3 界面活性剤としての特性の利用

NIS の両親媒性やミセルなどの集合体形成は、溶液内の特異な反応場や相として利用されてきた。また分散作用も有効に利用できる。POE 化合物の錯生成が関与しない場合もあるが、POE 化合物の利用法の代表的な例として簡単に紹介する。

AAS や誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などによる微量金属測定において、主に生体・食品などの試料に NIS を添加する機会が多い。測定試料中のタンパク質などの有機物の可溶化、マトリックス効果の低減、試料溶液の粘度の減少などの効果がある。近年は、試料の分散剤として NIS を用い、固体試料をスラリー状のまま直接 AAS のグラファイト炉中に導入したり^{172)~175)}、FIA-flame AAS¹⁷⁶⁾ や FIA-cold vapor AAS¹⁷⁷⁾ など直接測定する手法が検討されている。

吸光度測定、蛍光測定、化学発光測定などにおいて、NIS を加えることにより試薬や錯体の可溶化、呈色の安定、感度の増大などの効果を得る方法は古くから利用されており、現在も研究例が多い。これらの効果は、NIS ミセルの表面や内部での目的物質の濃縮、反応促進、スペクトル特性の変化などに起因すると考えられることが多い。目的物質の NIS ミセル濃縮に、POE 化合物の錯生成反応が関与している場合もある。例えば、Hasebe らは POE-Na⁺ 錯体の静電効果を利用してアスコルビン酸イオンを水酸化イオンとともにミセルに濃縮し、ルシゲニンによる化学発光法で微量のアスコルビン酸を定量する方法を報告している¹⁷⁸⁾。

POE 化合物の水溶液は明瞭な転移温度（曇点）を有する。したがって、温度や溶液組成のコントロールにより、巨視的に均一だった溶液を POE が凝縮された相と希薄な相の 2 相に分離できる。これを利用した曇点抽出法は盛んに研究が行われており、近年でも有機物の分配の基礎的検討¹⁷⁹⁾¹⁸⁰⁾、フルボ酸、フミン酸¹⁸¹⁾、ハロゲン化炭化水素¹⁸²⁾¹⁸³⁾、芳香族炭化水素¹⁸⁴⁾の抽出に应用されている。また、金属錯体を抽出した後、AAS^{185)~188)} や ICP-MS¹⁸⁹⁾¹⁹⁰⁾ で微量金属を定量する方法など多くの報告がなされている。Okada は POE 化合物の 2 つの機能（ミセル媒体と配位子）を同時に使い、POE 化合物錯体と遷移金属イオンのチオシアナト錯体のイオン対を POE 凝縮相へ抽出できることを報告している¹⁹¹⁾。一方、Tagashira らは金属チオシアナト錯体をゼフィラミンとのイオン対で POE 凝縮相へ抽出している¹⁹²⁾。曇点抽出についての詳細は総説を参考にしていきたい^{193)~196)}。現在、環境負荷の小さい分析法の確立が重要視されており、有機溶媒を用いない曇点抽出法及び類似の方法は今後更に発展が期待される。

5 おわりに

本稿では非環状のポリオキシエチレン化合物 (POE 化合物) の錯形成とその分析化学への応用について歴史的な背景も含めてレビューした。POE 化合物の錯形成では、EO 鎖のらせん構造によるサイズ選択性を持つ一方で、EO 鎖の柔軟性のために多様な組成や構造の錯体を形成することも可能である。POE 化合物錯体を利用した分析法は多岐にわたっており EO 鎖の特性をうまく利用した方法が開発されてきている。本稿で紹介したほかにも、EO 鎖と有機物との相互作用や水和水を經由して他の錯体と相互作用する場合なども研究されている。他の化合物との組み合わせによる超分子化学への更なる発展も期待される。

更に POE 化合物の界面活性剤としての特性、特にミセルなどの反応場やその利用については古くから研究されていることであるが、現在でも広範な科学者の研究対象である。分析化学でも現象の理解や新たな応用など更なる発展が期待される。POE 化合物は、ポリプロピレンとの共重合体も含め工業的にも多方面で使用されている。その他、バイオ関連ではタンパク質の可溶化剤のほかに細胞内への DNA 導入剤としての研究が盛んである。また、リチウム電池への応用など分析化学以外の分野でも重要かつ興味深い化合物である。

文 献

- 1) C. J. Pedersen: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2495 (1967).
- 2) B. Wurtzschmitt: *Z. Anal. Chem.*, **130**, 105 (1951).
- 3) 鈴木雄二, 辻 和郎: *ぶんせき (Bunseki)*, **1989**, 121.
- 4) 小林 勇: *ぶんせき (Bunseki)*, **1995**, 123.
- 5) 松谷成晃, 山田 郁, 五十嵐章紀: *ぶんせき (Bunseki)*, **1997**, 999.
- 6) Z. Lukaszewski, A. Szymanski, B. Wyrwas: *Trends Anal. Chem.*, **15**, 525 (1996).
- 7) T. Cserháti, E. Forgács: *J. Chromatogr. A*, **774**, 265 (1997).
- 8) A. Marcomini, M. Zanette: *J. Chromatogr. A*, **733**, 193 (1996).
- 9) M. Gerlache, J. M. Kauffmann, G. Quarin, J. C. Vire, G. A. Bryant, J. M. Talbot: *Talanta*, **43**, 507 (1996).
- 10) 日本水環境学会・水環境と洗剤研究委員会編: “非イオン界面活性剤と水環境”, (2000), (技報堂出版).
- 11) F. Vögtle, E. Weber: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 753 (1979).
- 12) T. Okada: *Analyst*, **118**, 959 (1993).
- 13) 澤田 清, 佐藤敏一: *ぶんせき (Bunseki)*, **2001**, 599.
- 14) P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz: *Acta Crystallogr. B*, **30**, 2744 (1974).
- 15) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara: *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964).
- 16) Y. Takahashi, H. Tadokoro: *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).
- 17) T. Miyazawa, K. Fukushima, Y. Ideguchi: *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962 (1962).
- 18) T. Yoshihara, H. Tadokoro, S. Murhashi: *J. Chem. Phys.*, **41**, 1964 (1964).
- 19) H. Matsuura, T. Miyazawa: *J. Polymer Sci.*, **7**, 1735 (1969).
- 20) J. L. Koenig, A. C. Angood: *J. Polymer Sci.*, **8**, 1787 (1970).
- 21) H. Matsuura, K. Fukuhara, K. Takashima, M. Sakakibara: *J. Phys. Chem.*, **95**, 10800 (1991).
- 22) R. P. Cooney, C. G. Barraclough, T. W. Healy: *J. Phys. Chem.*, **87**, 1868 (1983).
- 23) K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas: *J. Phys. Chem.*, **80**, 1462 (1976).
- 24) J. R. Bartlett, R. P. Cooney: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82**, 597 (1986).
- 25) H. Matsuura, K. Fukuhara: *J. Mol. Struct.*, **126**, 251 (1985).
- 26) N. Goutev, Z. S. Nickolov, G. Georgiev, H. Matsuura: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 3167 (1997).
- 27) N. Goutev, Z. S. Nickolov, H. Matsuura: *J. Mol. Liq.*, **76**, 117 (1998).
- 28) Z. S. Nickolov, N. Goutev, H. Matsuura: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10884 (2001).
- 29) S. A. Wahab, H. Matsuura: *Chem. Lett.*, **2001**, 198.
- 30) R. Begum, T. Yonemitsu, H. Matsuura: *J. Mol. Struct.*, **447**, 111 (1998).
- 31) T. Sato, H. Niwa, A. Chiba, R. Nozaki: *J. Chem. Phys.*, **108**, 4138 (1998).
- 32) T. Takei, K. Kageshima, M. Tomita, Y. Sugitani, K. H. Min, K. Matsumoto: *Anal. Sci.*, **15**, 1083 (1999).
- 33) K. Tasaki, A. Abe: *Polymer J.*, **17**, 641 (1985).
- 34) G. D. Smith, D. Y. Yoon, C. G. Wade, D. O'Leary, A. Chen, R. L. Jaffe: *J. Chem. Phys.*, **106**, 3798 (1997).
- 35) S. R. Goates, D. A. Schofield, C. D. Bain: *Langmuir*, **15**, 1400 (1999).
- 36) D. J. Barlow, G. Ma, J. R. P. Webster, J. Penfold, M. J. Lawrence: *Langmuir*, **13**, 3800 (1997).
- 37) D. T. Baldwin, W. L. Mattice, R. D. Gandour: *J. Computational Chem.*, **5**, 241 (1984).
- 38) J. Kolafa, M. Ratner: *Mol. Simul.*, **21**, 1 (1998).
- 39) J. W. Halley, Y. Duan, B. Nielsen, P. C. Redfern, L. A. Curtiss: *J. Chem. Phys.*, **115**, 3957 (2001).
- 40) D. Bedrov, M. Pekny, G. D. Smith: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 996 (1998).
- 41) D. Bedrov, G. D. Smith: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3791 (1999).
- 42) O. Borodin, F. Trouw, D. Bedrov, G. D. Smith: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5184 (2002).
- 43) G. D. Smith, D. Bedrov: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3095 (2003).
- 44) A. J. Pertsin, T. Hayashi, M. Grunze: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1598 (2001).
- 45) Y. C. Kong, D. Nicholson, N. G. Parsonage, G. Neville, L. Thompson: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 4261 (1995).
- 46) W. Saenger, I. H. Suh, G. Weber: *Israel J. Chem.*, **18**, 253 (1979).
- 47) G. Weber, W. Saenger: *Acta Cryst. B*, **36**, 61 (1980).
- 48) W. Saenger, H. Brand: *Acta Cryst. B*, **35**, 838 (1979).
- 49) G. Weber, W. Saenger: *Acta Cryst. B*, **35**, 1346 (1979).
- 50) G. Weber, W. Saenger: *Acta Cryst. B*, **36**, 424 (1980).
- 51) G. Weber, W. Saenger: *Acta Cryst. B*, **35**, 3093 (1979).

- 52) G. Weber, W. Saenger, F. Vögtle, H. Sieger: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 226 (1979).
- 53) G. Weber, W. Saenger: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 227 (1979).
- 54) G. Weber, G. M. Sheldrick: *Acta Cryst. B*, **36**, 1978 (1980).
- 55) D. L. Hughes, C. L. Mortimer, D. G. Parsons, M. R. Truter, J. N. Wingfield: *Inorg. Chem. Acta*, **21**, L23 (1977).
- 56) R. Iwamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1114 (1973).
- 57) R. Iwamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1118 (1973).
- 58) R. Iwamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1123 (1973).
- 59) R. Iwamoto, H. Wakano: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3764 (1976).
- 60) D. L. Hughes, J. N. Wingfield: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 459.
- 61) R. D. Rogers, D. E. Etzenhauser, J. S. Murdoch, E. Reyes: *Inorg. Chem.*, **30**, 1445 (1991).
- 62) Y. Hirashima, K. Kanetsuki, J. Shiokawa N. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1567 (1981).
- 63) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen: *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
- 64) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw: *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- 65) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening: *Chem. Rev.*, **95**, 2529 (1995).
- 66) K. Ono, H. Konami, K. Murakami: *J. Phys. Chem.*, **83**, 2665 (1979).
- 67) Y. Takeda, S. Sakamoto, N. Ohashi, N. Fukada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2707 (1988).
- 68) C. B-Guerrisi, C. Tondre: *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 100 (1987).
- 69) K. Sawada, A. Minagawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3461 (2000).
- 70) T. Okada: *Macromolecules*, **23**, 4216 (1990).
- 71) T. Okada: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1209.
- 72) T. Okada: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3027 (1991).
- 73) B. Tummler, G. Maass, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2588 (1979).
- 74) H.-J. Buschmann: *Polyhedron*, **4**, 2039 (1985).
- 75) H.-J. Buschmann: *Inorg. Chim. Acta*, **195**, 51 (1992).
- 76) Y. Kikuchi, Y. Sakamoto, K. Sawada: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 105 (1998).
- 77) K. Sawada, K. Satoh, C. Haruta, Y. Kikuchi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2737 (1999).
- 78) Y. Kikuchi, M. Kubota, K. Sawada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2437 (1999).
- 79) H. Awano, K. Ono, K. Murakami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2525 (1982).
- 80) H.-J. Buschmann: *J. Chem. Ber.*, **118**, 2746 (1985).
- 81) H.-J. Buschmann: *Thermochim. Acta*, **102**, 179 (1986).
- 82) Y. Kikuchi, Y. Sakamoto: *Anal. Chim. Acta*, **403**, 325 (2000).
- 83) L. L. Chan, K. H. Wong, J. Smid: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1955 (1970).
- 84) T. Okada: *Anal. Chem.*, **62**, 1891 (1990).
- 85) H. Awano, K. Ono, K. Murakami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2530 (1982).
- 86) H. Honda, K. Ono, K. Murakami: *Macromolecules*, **23**, 515 (1990).
- 87) T. Okada, S. B. Quraishi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5624 (2000).
- 88) K.-J. Liu: *Macromolecules*, **1**, 213 (1968).
- 89) W. Rasshofer, G. Oepen, F. Vögtle: *Chem. Ber.*, **111**, 419 (1978).
- 90) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3111 (1978).
- 91) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1294 (1978).
- 92) K. Sawada, W. Duan, K. Sekitani, K. Satoh: *J. Mol. Liq.*, in press.
- 93) K. Sawada: unpublished data.
- 94) M. Mortimer, E. A. Moore, M. A. K. Williams: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 5043 (1996).
- 95) V. Seneviratne, J. E. Fumeaux, R. Frech: *Macromolecules*, **35**, 6392 (2002).
- 96) E. M. Eyring, S. Petrucci, M. Xu, L. J. Roderiguez, D. P. Carbranchi, M. Masiker, P. Firman: *Pure Appl. Chem.*, **62**, 2237 (1990).
- 97) D. C. W. Slew, R. P. Cooney, M. J. Taylor, A. J. Eastal: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1109 (1990).
- 98) S. Chintapalli, R. Frech, B. Grady: *Polymer*, **38**, 6189 (1997).
- 99) P. P. Barthelemy, J. F. Desreux, J. Massaux: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2497.
- 100) G. von Helden, T. Wyttenbach, M. T. Bowers: *Science*, **267**, 1483 (1995).
- 101) L. Favretto, F. Tunis: *Analyst*, **101**, 198 (1976).
- 102) L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis: *Analyst*, **103**, 955 (1978).
- 103) L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis: *Analyst*, **104**, 241 (1979).
- 104) L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis: *Analyst*, **105**, 833 (1980).
- 105) K. Tôei, S. Motomizu, T. Umano: *Talanta*, **29**, 103 (1982).
- 106) 村井省二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, T18 (1984).
- 107) R. T. Crisp, J. M. Eckert, N. A. Gibson, I. J. Webster: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 355 (1981).
- 108) K. Shimada, S. Matsuo, Y. Sadzuka, A. Miyagishima, Y. Nozawa, S. Hirota, T. Sonobe: *International J. Pharm.*, **203**, 255 (2000).
- 109) 岡部俊明, 横山幸男, 佐藤寿邦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 1003 (2000).
- 110) M. J. Whitaker: *Anal. Chim. Acta*, **179**, 459 (1986).
- 111) 鷹取康史, 手島紀雄, 酒井忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 849 (2002).
- 112) K. Yamamoto, M. Oka, H. Murakami: *Anal. Chim. Acta*, **455**, 83 (2002).
- 113) E. Nakamura, S. Mukai: *Anal. Sci.*, **17**, a47 (2001).
- 114) 向井重徳, 中村栄子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 709 (2001).
- 115) 上口浩幸, 塩出貞光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 281 (2001).
- 116) J. Di, X. Gao: *Talanta*, **51**, 559 (2000).
- 117) A. M. Y. Jaber, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1689 (1977).
- 118) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1386 (1977).
- 119) Y. Kikuchi, N. Takahashi, T. Suzuki, K. Sawada: *Anal. Chim. Acta*, **256**, 311 (1992).
- 120) Y. Kikuchi, Y. Nojima, H. Kita, T. Suzuki, K. Sawada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1506 (1992).
- 121) Y. Kikuchi, T. Suzuki, K. Sawada: *Anal. Chim. Acta*,

- 264, 65 (1992).
- 122) I. Yoshida, R. Takeshita, K. Ueno, M. Takagi: *Anal. Sci.*, **2**, 53 (1986).
- 123) I. Yoshida, J. Hirasawa, H. Tsumagari, K. Ueno, M. Takagi: *Anal. Sci.*, **2**, 447 (1986).
- 124) Y. Sakai, M. Shinmura, H. Otsuka, M. Takagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 545 (1987).
- 125) Y. Sakai, K. Nabeki, E. Uehara, M. Hiraishi, M. Takagi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3107 (1993).
- 126) Y. Sakai, K. Ono, T. Hidaka, M. Takagi, R. W. Cattrall: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1165 (2000).
- 127) S. I. Kang, A. Czech, B. P. Czech, L. E. Stewart, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **57**, 1713 (1985).
- 128) W. Walkowiak, L. E. Stewart, H. K. Lee, B. P. Czech, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **58**, 188 (1986).
- 129) T. Hayashita, K. Yamasaki, K. Kunogi, K. Hiratani, X. Huang, Y. Jang, D. E. McGowen, R. A. Bartsch: *Supramol. Chem.*, **6**, 347 (1996).
- 130) T. Hayashita, T. Higuchi, H. Sawano, A. P. Marchand, K. A. Kumar, S. G. Bott, K. Minarić-Majerski, T. Sumanovac, N. S. A. Elkarim, H. S. Hwang, G. G. Talanova, R. A. Bartsch: *Talanta*, **52**, 385 (2000).
- 131) T. Hayashita, H. Sawano, T. Higuchi, M. Indo, K. Hiratani, Zhi-Yi Zhang, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **71**, 791 (1999).
- 132) K. Hiratani, T. Takahashi, H. Sugihara, K. Kasuga, K. Fujiwara, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **69**, 3002 (1997).
- 133) T. Sotobayashi, T. Suzuki, S. Tonouchi: *Chem. Lett.*, **1976**, 585.
- 134) T. Sotobayashi, T. Suzuki, K. Yamada: *Chem. Lett.*, **1976**, 77.
- 135) T. Suzuki, N. Murakami, T. Sotobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1453 (1980).
- 136) T. Sotobayashi, T. Suzuki, H. Kudo: *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 145 (1977).
- 137) M. D. Adams: *Talanta*, **37**, 875 (1990).
- 138) S. Akita, L. Yang, H. Takeuchi: *Hydrometallurgy*, **43**, 37 (1996).
- 139) J. D. Lamb, A. Y. Nazarenko, L. Neilson: *Anal. Commun.*, **35**, 145 (1998).
- 140) D. D. Ensor, A. H. Shah: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1**, 241 (1983).
- 141) D. D. Ensor, A. H. Shah: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2**, 591 (1984).
- 142) N. E. Kroutchinina, A. Sahmoune, J. P. Brunette, M. J. F. Leroy: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**, 73 (1987).
- 143) H. Doe, Y. Nakamura, T. Kitagawa: *Anal. Chim. Acta*, **237**, 237 (1990).
- 144) F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, R. Miller, A. Passerone: *Langmuir*, **13**, 4817 (1997).
- 145) M. B. Ghoulam, N. Moatadid, A. Graciaa, J. Lachaise: *Langmuir*, **18**, 4367 (2002).
- 146) R. J. Levins: *Anal. Chem.*, **43**, 1045 (1971).
- 147) D. L. Jones, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst*, **106**, 439 (1981).
- 148) D. L. Jones, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst*, **106**, 974 (1981).
- 149) M. Sugawara, S. Nagasawa, N. Ohashi: *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 183 (1984).
- 150) K. Kojima, M. Sugawara, Y. Umezawa: *Anal. Sci.*, **1**, 477 (1985).
- 151) P. H. V. Alexander, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst*, **112**, 113 (1987).
- 152) T. Nakamura, M. Komai, S. Hosono, K. Izutsu: *Anal. Chim. Acta*, **238**, 351 (1990).
- 153) A. Ohki, J. S. Kim, Y. Suzuki, T. Hayashita, S. Maeda: *Talanta*, **44**, 1131 (1997).
- 154) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **6**, 605 (1990).
- 155) S. Martínez-Barrachina, M. del Valle, L. Matia, R. Prats, J. Alonso: *Anal. Chim. Acta*, **438**, 305 (2001).
- 156) S. Martínez-Barrachina, M. del Valle, L. Matia, R. Prats, J. Alonso: *Anal. Chim. Acta*, **454**, 217 (2002).
- 157) E. Y. Khmel'nitskaya, B. N. Kolokolov: *J. Anal. Chem.*, **50**, 1108 (1995).
- 158) T. Hayashita, Mi-Ja Goo, J. C. Lee, J. S. Kim, J. Krzykawski, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **62**, 2283 (1990).
- 159) T. Hayashita, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **63**, 1847 (1991).
- 160) E. E. Laney, J. H. Lee, J. S. Kim, X. Huang, Y. Jang, Hong-Sik Hwang, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *React. Func. Polymers*, **36**, 125 (1998).
- 161) L. R. Chen, G. Z. Tan, X. Liu: *J. Chromatogr. A*, **789**, 135 (1997).
- 162) T. Okada: *J. Chromatogr.*, **586**, 277 (1991).
- 163) T. Okada: *J. Chromatogr.*, **609**, 213 (1992).
- 164) M. F. Borgerding, F. H. Quina, W. L. Hinze, J. Bowermaster, H. M. McNair: *Anal. Chem.*, **60**, 2520 (1988).
- 165) T. Okada: *Anal. Chim. Acta*, **230**, 9 (1990).
- 166) L. I. Gorenshtein, V. V. Sukhan: *J. Anal. Chem.*, **54**, 418 (1999).
- 167) I. Němcová, V. Tománková, P. Rychlovský: *Talanta*, **52**, 111 (2000).
- 168) Y. Kakizawa, T. Akita, H. Nakamura: *Chem. Lett.*, **1993**, 1671.
- 169) 穴田貴久, 北岡卓也, 太田英之, 柿沢雄輔, 秋田雄大, 諸角達也, 中村 博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 1107 (1999).
- 170) Y. Suzuki, T. Morozumi, H. Nakamura, M. Shimomura, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7910 (1998).
- 171) T. Morozumi, T. Anada, H. Nakamura: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2923 (2001).
- 172) P. Viñas, M. P. Martínez, M. H-Córdoba: *Anal. Chim. Acta*, **412**, 121 (2000).
- 173) M. M. Silva, M. Goreti, R. Vale, E. B. Caramão: *Talanta*, **50**, 1035 (1999).
- 174) G. M. A. Botelho, R. C. Campos, K. W. Jackson: *Mikrochim. Acta*, **136**, 43 (2001).
- 175) K. M. Torrence, R. L. McDaniel, D. A. Self, M. J. Chang: *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 723 (2002).
- 176) R. J. Cassella, V. A. Salim, S. Garrigues, R. E. Santelli, M. de la Guardia: *Anal. Sci.*, **18**, 1253 (2002).
- 177) S. Rio-Segade, C. Bendicho: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1907 (1999).
- 178) T. Hasebe, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **12**, 773 (1996).
- 179) J. Szymanowski, W. Apostoluk: *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 178 (2000).
- 180) S. Akita, H. Takeuchi: *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 401 (1996).
- 181) R. L. Revia, G. A. Makharadze: *Talanta*, **48**, 409 (1999).
- 182) S. Sakulwongyai, P. Trakultamupatam, J. F. Scamehorn, S. Osuwan, S. D. Christian: *Langmuir*,

- 16, 8226 (2000).
- 183) W. Kimchuwanit, S. Osuwan, J. F. Scamehorn, J. H. Harwell, K. J. Haller: *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 1991 (2000).
- 184) D. Bai, J. Li, S. B. Chen, B.-H. Chen: *Environmental Sci. Technol.*, **35**, 3936 (2001).
- 185) J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad: *Anal. Chim. Acta*, **484**, 155 (2003).
- 186) J. L. Manzoori, A. Bavili-Tabrizi: *Anal. Chim. Acta*, **470**, 215 (2002).
- 187) J. Chen, K. C. Teo: *Anal. Chim. Acta*, **450**, 215 (2001).
- 188) A. E. Böyükbayram, M. Volkan: *Spectrochim. Acta B*, **55**, 1073 (2000).
- 189) M. A. M. Silva, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius: *Spectrochim. Acta B*, **55**, 803 (2000).
- 190) M. A. M. Silva, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius: *Spectrochim. Acta B*, **56**, 1941 (2001).
- 191) T. Okada: *Anal. Chem.*, **64**, 2138 (1992).
- 192) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Nishiyama, N. Harada, Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3195 (1996).
- 193) 松原チヨ: *ぶんせき (Bunseki)*, **1999**, 34.
- 194) S. Akita, H. Takeuchi: *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, **30**, 273 (1999).
- 195) C.-L. Liu, Y. J. Nikas, D. Blankschtein: *Biotechnol. Bioeng.*, **52**, 185 (1996).
- 196) N. P. Molochnikova, V. M. Shkinev, B. F. Myasoedov: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**, 697 (1992).

要 旨

鎖状のポリオキシエチレン及びそのアルキル誘導体 (POE 化合物) の錯生成とその分析化学への応用について総説としてまとめた。POE 化合物は環状のポリオキシエチレン (クラウン化合物) と同様, アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンと錯体を形成する。クラウンエーテルに比べて金属イオンの選択性や錯体の安定度は低下するが, その構造がフレキシブルであること及びエチレンオキサイド (EO) 基の非常に長い化合物が得られることより, 分析化学的にも興味ある物質である。錯体は結晶中及び溶液中いずれにおいても, EO が金属イオンに巻き付いた構造を持っている。溶液内の金属イオンとの錯形成及び抽出平衡が研究されており, 生成定数及び抽出定数が報告されている。一般的には, POE 化合物と金属イオンは 1:1 の錯体を形成し, 抽出される。しかし, 長鎖の POE 化合物では複核の錯体を形成する。POE 化合物は非イオン性界面活性剤 (NIS) として広く使われている。POE 化合物の錯生成反応は, 種々の分離法や定量法, 例えば溶媒抽出法や NIS や金属イオンの微量分析法などに応用されている。更に POE 化合物の NIS としての特性が種々の分析法に利用されている。