

## ● 質量分析法による溶媒とクラスターの研究

質量分析器は、分子を1個ずつ選り分けてカウントできることから、機器分析装置の検出器としては究極的であると言える。このアイデアは、金属イオンの溶媒和という基礎的な研究にも応用された。ESI (エレクトロスプレーイオン化)-MS によって溶液中の溶媒和クラスターをピックアップし、配位数など溶存状態の情報を得る——これまで様々な手法によりアプローチされてきた課題であるが、熱力学的、分光学的とは異なる、新たな方法論と言えるのではないだろうか。

溶媒和クラスターは壊れやすく、検出は難しかったが、ソフトなイオン化を工夫することで可能となった。さらに、CID (衝突解離) スペクトルによってクラスターを壊す過程を調べると、ESI による研究に付きまとう、溶液中の「真の」姿を反映しているか? という問題に悩まされずに済む。

Schröder らは、 $Ni^{2+}$  の DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) 溶液から取り出した  $[Ni(DMF)_6]^{2+}$ 、および  $[Ni(DMF)_4Cl]^+$  の CID スペクトルを測定し、衝突エネルギーを大きくするに伴い、各々  $[Ni(DMF)_3]^{2+}$  および  $[Ni(DMF)Cl]^+$  まで DMF が1個ずつ脱溶媒和する様子を示した<sup>1)</sup>。このとき、溶媒和イオン対の脱溶媒和は、溶媒和錯体の脱溶媒和よりも大きなエネルギーが必要であった。衝突エネルギーに対し典型的な生成分布曲線が得られており、(著者らは否定的であるが、) 定量的な解析も価値があるものと思われる。

一方、Jackson は、分子数 20 を超える水-メタノールクラスターを抽出し、CID スペクトルを得ている<sup>2)</sup>。一連のクラスターは、水が最初に解離するもの、メタノールが先に解離するものに分かれ、特異的に安定な、いわゆる“Magic Number”が存在するようである。

今後、MS に導入される前駆イオンがますます大きくなり、溶媒介入イオン対や2次溶媒和イオンなど、従来は分析が困難だった研究対象を扱えるようになることが期待される。

- 1) N. G. Tsierkezos, D. Schröder, H. Schwarz: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9575 (2003).
- 2) P. Jackson: *Int. J. Mass Spectrom.*, **232**, 67 (2004).

〔九州大学大学院理学研究院 神崎 亮〕

## ● 非水溶媒環境下のフルオレセイン誘導体のプロトン解離と特異な互変異性

フルオレセインやエオシンは、沈殿滴定における代表的な吸着指示薬として知られている。フルオレセイン及びその他のヒドロキシキサンテン類は、特徴的な分光学的特性を持っており、ナノテクノロジーや生物化学の分野でも広範に利用されている。ニトロ基を導入したフルオレセイン誘導体は、19世紀末から20世紀の初頭に合成されたが、それらのプロトン移動

反応は、特別の場合を除き、十分な検討がなされていなかった。Mchedlov-Petrosyan ら<sup>1)</sup>は、フルオレセイン、そのプロモ及びニトロ誘導体の酸塩基挙動を詳細に検討してきた。今回、非水溶媒である DMSO (ジメチルスルホキシド)、水-アセトン混合物、濃厚塩を含む CTAC (塩化セチルトリメチルアンモニウム) ミセル溶液中の TNF (2,4,5,7-tetranitrofluorescein) について、可視スペクトル法等により検討し、特異な互変異性形や蛍光性の新化学種を見いだしたとしている<sup>2)</sup>。

論文の概要は以下のとおりである。DMSO 中及び 90 wt% アセトン-水混合溶媒中で TNF の  $pK_a$  を決定し、また、4.0 M KCl を含むミセル溶液中で見かけの  $pK_a$  値を求めた。非水溶媒系では、中性(分子)  $H_2R$  は、すべて無色のラクトン型となっている。TNF のジアニオン  $R^{2-}$  についても、閉じたラクトン有しており、「ニトロフェノレート」吸収帯により黄色である。フルオレセインの場合とは異なり、TNF はエオシン (2,4,5,7-tetrabromofluorescein) と同様に、モノアニオン  $HR^-$  が、非イオン化状態のカルボン酸とイオン化した水酸基を有し、長波長側の強い着色 [ $\lambda_{max} = 522 \sim 525 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{max} \sim (60 \sim 62) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ] を呈している。蛍光スペクトルも様々な溶媒系で測定されている。

検討された溶媒系では、ジアニオンでありながらもラクトン環を保った構造であると主張されたのであるが、これは特筆されるべきであると言える。典型的なヒドロキシキサンテンは、ジアニオンになった場合には、長波長の強い吸収を示す「キノン-フェノレート」型となるが、DMSO、アセトン-水、ミセル溶液中、 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$  などでイオン対としてクロロホルム中に抽出した TNF は、そうではなかったとされたのである。DMSO 中の官能基のプロトン解離は IR スペクトルを使って検討されている。

非水溶媒中または非水溶媒に近似した(疎水的)環境下では、水溶液中とは異なる特異な反応様式が可能となる場合があり、とりわけ注意深い解析の必要性が高まってくる。

- 1) N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Kukhtik, V. D. Bezugliy: *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 380 (2003).
- 2) N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, Y. N. Surov, D. V. Samoylov: *Spectrochim. Acta, Part A*, **61**, 2747 (2005).

〔高知大学理学部 北條正司〕

## ● 超重元素の分析化学

メンデレーエフが元素の周期律を発見して以来、各元素は周期律表に整然と並べられ、化学的性質の分類が行われてきた。特に、20世紀初頭までの元素発見の歴史は、この周期律表の空白部分について、同族元素の化学的性質から類推しつつ埋めていく化学的な実験が主体であったといえる。その後、人工放射性元素の合成の時代に入ったが、いわゆる超重元素 (104番元素—Rf—以上の元素) に関しては、古典的な化学的手法で元素の確認がなされることはなく、物理的な方法でのみ存在が確認されてきている。超重元素のような重い元素は、中心の原子核の電荷が大きく、内殻電子は原子核との非常に強い相互作用により相対論効果が現れ、軌道の収縮がおこり、これに付随して、d や f 電子は逆に軌道が大きくなることが予測されてい

る。すなわち、原子番号順に周期律表上に並べていっても、超重元素は縦のマス目が同じ元素と同族と見なされる化学的性質を示さない可能性が指摘されている。従って、超重元素の化学的性質の研究は非常に興味深いものがあるが、加速器を用いた最先端の実験でも、超重元素の生成率は文字どおり「数える」ほどであり、また生成された原子も寿命が秒刻みであり、化学的性質を確認することが困難である。

このように、「数える」ほどに生成された原子に対して、分析化学的研究を行った例として、Habaら<sup>1)</sup>のRf(ラザーフォージウム)、Düllmannら<sup>2)</sup>によるHs(ハッシウム)の研究が挙げられる。彼らは、加速器により生成した超重元素に対し、オンラインでのクロマトグラフを実行し、超重元素の化学的性質に現れる相対論的効果の検証を行った。通常の実験ではミリモルレベルなどマクロ量の化合物が分析にかけられるが、この研究では単一原子の挙動の分析を繰り返し、統計を取る。そこで各相に存在する確率分布を求め、それをマクロ量での分配係数と等価に扱う。Rf(半減期約1.1分)の場合、ガスジェット搬送システムにより生成後直ちに極微量(200~300 μL)の移動相と共に高速イオン交換クロマトグラフへ導かれ、陰イオン交換樹脂への吸着挙動が放射線測定により分析された(こういった、極微量の溶液に対する検出システムと分離システムを組み合わせた迅速化学分離装置はAIDA—Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy—と呼ばれている)。この分析操作が何千回と繰り返され、統計処理されることにより、塩酸、フッ化

水素酸それぞれにおける陰イオン交換樹脂へのRfの吸着率、分配係数が求められた。その結果、塩酸系で求められた吸着率を塩酸濃度の関数としてプロットすると、RfはZr, Hf(周期律表において、一応上下関係にある)と同じ挙動(吸着率がある同じ塩酸濃度で急増するという第4族特有の性質)を示し、ZrやHfと同族と見なされる化学的性質が現れた。しかし、一方で、フッ化水素酸系で分配係数をフッ化水素酸の関数としてプロットすると、RfについてはZr, Hfとは全く異なった分配係数が観測された<sup>1)</sup>。これは、いわゆる相対論効果と関連している可能性があり、非常に興味深い現象である。今後、超重元素に対する「単一原子の化学」が進むにつれて、周期律表における「同族」の概念が変わる可能性もあろう。

- 1) H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, I. Nishinaka, M. Hirata, T. Yaita, S. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miyamoto, T. Kaneko, S. Goto, S. Ono, T. Hirai, H. Kudo, M. Shigekawa, A. Shinohara, Y. Oura, H. Nakahara, K. Sueki, H. Kikunaga, N. Kinoshita, N. Tsuruga, A. Yokoyama, M. Sakama, S. Enomoto, M. Schaedel, W. Bruechle, J. V. Kratz: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5219 (2004).
- 2) Ch. E. Düllmann, W. Bruechle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gaeggeler, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, E. Jaeger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piguet, Z. Qin, M. Schaedel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schoett, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thoerle, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Tuerler, A. Vahle, G. Wirth, A. B. Yakushev, P. M. Zielinski: *Nature*, **418**, 859 (2002)

[理化学研究所加速器利用展開グループ 高橋和也]

## 原稿募集

ロータリー欄の原稿を募集しています

### 内容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業(会誌、各種会合など)に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インホメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

### 執筆上の注意

1) 原稿量は1200~2400字(但し、掲示板は

400字)とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インホメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄ですので、積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付先、その他の問い合わせは下記にてお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話：03-3490-3537]