Co(II/III)錯体の反応性の違いを利用した還元剤の分析法の開発

(神戸大院人間発達環境¹・神戸大分子フォト²) ○嵯峨 慎¹²・江原 靖人¹ Development of Analytical Method for Reductants Using the Difference in Reactivity of Co(II/III) Complexes (¹*Grad. Sch. Human Dev. Env., Kobe Univ.*, ²*Mol. Photoscience Res. Ctr., Kobe Univ.*) ○Makoto Saga, ¹² Yasuhito Ebara¹

Co(III) complexes are inert complexes. Therefor few analytical methods based on the reaction of Co(III) complexes have been reported.

The fluorescence of Co(III) complexes containing the fluorescent ligand (FL) in this study is expected to quenching/decreasing due to the magnetic moment of Co(III) ions. In this case, if the Co(II) complex is formed by the reductant of measured material, the Co(II) ion is masked by aqua ligand or chelating agent such as EDTA, and the original fluorescence intensity of the FL is restored by the release of the FL from the Co(II) complex. Measuring this increase in the fluorescence intensity is expected to the quantification of reductants (Scheme). In the case of FIA using [Co(III)(hna)(trien)]⁺ solution as a carrier, the determination limit of sodium hydrosulfite was 0.4 mM. We investigate other Co(III) complexes to further increase the analytical sensitivity of reductants.

hna = 3-Hydroxy-2-naphthoic acid, trien = Triethylenetetramine

Keywords: Cobalt Complex; Redox; Ligand Substitution; Reductant; Fluorometric Detection

Co(III)錯体は不活性な錯体である。そのため、Co(III)錯体の反応に基づく分析法はほとんど報告されていない。

本研究における蛍光性配位子(FL)を含む Co(III)錯体の蛍光は、Co(III)イオンの磁気モーメントにより消光/減衰することが予想される。この場合、測定物の還元剤によって Co(II)錯体が形成されると、アクア配位子や EDTA などのキレート剤によって Co(II)イオンがマスキングされ、Co(II)錯体から FL が放出されて元の蛍光強度が回復すると考えられる。この蛍光強度の上昇を測定することで、還元剤の定量が期待できる(Scheme)。[Co(III)(hna)(trien)] * 溶液をキャリアとした FIA を用いた場合、 亜ジチオン酸ナトリウムの定量限界は 0.4 mM であった。還元剤の分析感度をさらに高めるため他の Co(III)錯体についても検討している。

$$\begin{array}{c|c} \textbf{e}^{\textbf{-}} \text{ (analyte)} \\ \hline [\text{Co(III)(FL)}]^{\text{m+}} & \text{(+ EDTA)} & \xrightarrow{} & \begin{array}{c} [\text{Co(II)(H}_2\text{O})]^{2+} \\ \hline ([\text{Co(II)(edta)}]^{2-}) \end{array} + \begin{array}{c} \text{FL} \\ \text{fluorescence} \end{array}$$

Scheme Detection principle of reductant using cobalt complex containing fluorescent ligand