

バリウムイオンとりん酸の錯体の安定度定数の解析法 (その2)

Stability Constants of Barium-phosphoric Acid Complexes (Part 2)

倉田 茂昭, 藤原 努, 根岸 秀幸, 波多野 博行
Shigeaki Kurata, Tsutomu Fujihara, Hideyuki Negishi and Hiroyuki Hatano

緒言

前報において, アルカリ土類金属イオンとりん酸から形成される錯体の安定度定数を求める式を導き, 実際にバリウムイオンの場合について, $MHPO_4$, MPO_4^- タイプの錯体の安定度定数を求めた¹⁾。これらの定数は, 歯や骨の主成分あるカルシウムヒドロキシアパタイト (以後, CaHA と略す) の溶解性ならびに歯質と接着させるモノマーやポリマーなどの分子設計あるいはそれらを含む材料強度の評価を研究する上で無くてはならないことを言及した²⁾。

本報では, 上述の定数を求めるにあたり, 式の誘導をより簡便に導く方法について検討した。すなわち, 反応溶液中に存在するポリプロトン酸の化学種の濃度は, 溶液中の水素イオン濃度の関数として表わされることに着目し, それら化学種の相対比により物質収支やイオン収支の式を簡略化し, 上述の定数を求め, 前報の場合と比較した。

実験材料および方法

実験材料および方法は, 前報と同様に行った。すなわち, 37°C 恒温槽中, 窒素気流下 0.01M- H_3PO_4 を 3 ml, 3M- $NaClO_4$ を 10 ml, 0.1M- $BaCl_2$ を 3 ml 各々ホールピペットで採取し, 水で全量を 300 ml とした溶液に 0.1M- $NaOH$ を 0.02 ml ずつ滴下し, 各滴下時における pH を測定し, 滴定曲線を得た (図 1)。なお, 溶液中のイオン強度 μ は, 上述の 3M- $NaClO_4$ にて $\mu=0.1$ に調節した。pH メーターは, ORION RESEARCH mic-

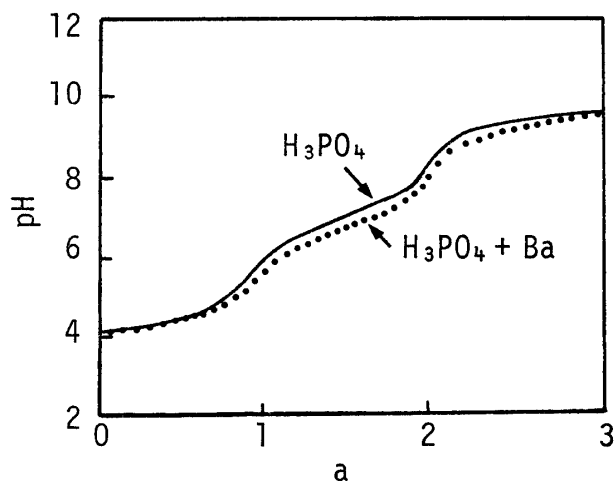


図 1 Titration curves of phosphoric acid chelate system at 37°C, $\mu=0.10$

roprocessor ionanalyzer 1901 を用い, 同社製の pH 4 および 7 の標準液で校正した後, イオン強度 $\mu = 0.1$ に調節された 0.05M- HCl を 0.1 M- $NaOH$ で滴定し, pH の補正を行った。また, pH メーターで測定される水素イオン濃度指数は, 活動度として得られるので, 水素イオンの活動度係数を用い濃度に換算し, 以下の式に代入した。

式の誘導

式の誘導にあたり, [] で示した化学種量は, 活動度でなく濃度を表わし, りん酸の解離定数および水のイオン積は, 熱力学定数として与えられた値を濃度平衡定数に換算し用いた。詳細は前報を参照されたい。

ポリプロトン酸であるりん酸の各化学種の組成割合を pH の関数として表わした場合を図 2 に示す。縦軸は, 溶液中の各化学種の存在割合を表わ

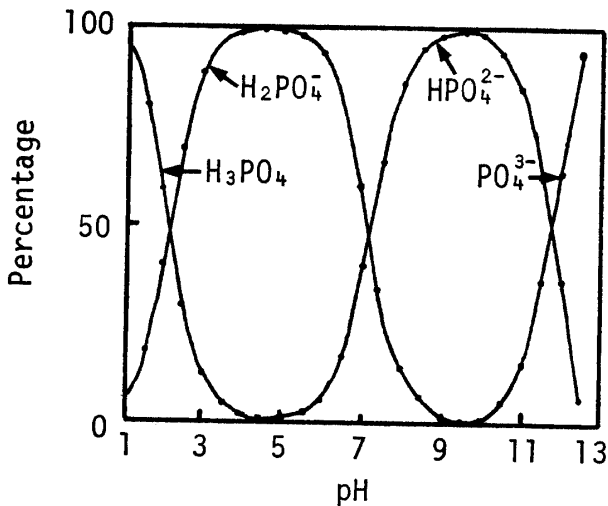


Fig. 2 Percentage of the species in $H_3L-H_2L^-$ - $HL^{2-}-L^{3-}$ system on pH function

す。例えば、pH 1～4.5の間の化学種は、 H_3PO_4 と $H_2PO_4^-$ であり、pH 4.5付近で全ての H_3PO_4 が $H_2PO_4^-$ となり、 $H_2PO_4^-$ はpHの上昇と共にさらに解離し、 HPO_4^{2-} を生成する。この組成割合の求め方については、他の成書を参考にしてほしい^{3,4,5)}。

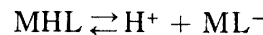
1. K_{MHL} の算出法

反応溶液中で考えられる平衡式を表1にまとめた。式(4)および(5)中の K_{MHL} 、 K_{ML} が求める錯体の平衡定数である。ここで、前報で得られた金属イオン過剰存在下におけるりん酸水溶液の滴定曲線から、 $a = 1 \sim 2$ 付近におけるpHは5～7である(図1)。 a はりん酸1モル当たりに加えら

れた塩基、すなわち水酸化ナトリウムのモル数を表わす。図1から見て分かるように化学種 L^{3-} ($L:PO_4$)は、pH 5～7付近の溶液中で非常に少なく、無視できることが分かる。そこで $a = 1 \sim 2$ の近辺における物質収支、電気的中性の条件から、溶液中の配位子の全濃度 T_L ならびに金属の全濃度 T_M は、表2中の式(8)～(11)で表わされる。これらの式を用い、式(4)中の各化学種 $[MHL]$ 、 $[M^{2+}]$ および $[HL^{2-}]$ を求めると、式(14)～(16)が得られ、平衡定数 K_{MHL} が式(17)より算出される。

2. K_{ML} の算出法

本実験では金属イオン過剰存在下で配位子であるりん酸を滴定しているから、 $a = 1 \sim 2$ の範囲では配位子のほとんどが MHL として存在すると考えると、 $a = 2$ 以上における溶液中の金属錯体に関する平衡としては、次の平衡が考えられる。



$$K_{ac2} = \frac{[H^+] \times [ML^-]}{[MHL]} \dots\dots (20)$$

また、溶液中の物質収支、電気的中性条件より、金属および配位子の各全濃度は、表3の(21)～(23)および(10)式で与えられる。そこで上述の平衡定数 K_{ac2} をまず求めてみよう。化学種 $[MHL]$ および $[ML^-]$ は、(24)、(25)式から得られ、それぞれ(7)式に代入すると、 K_{ac2} は(26)式により算出

Table 1 Equilibrium expression

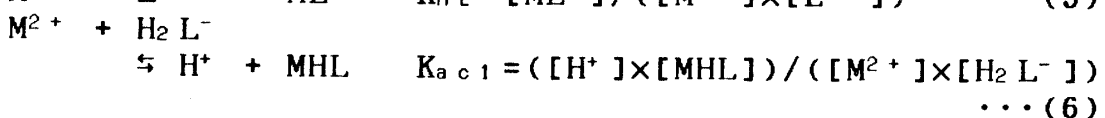
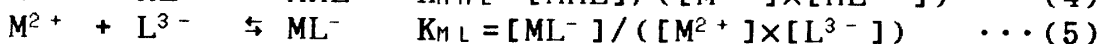
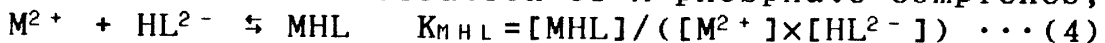
Dissociation of phosphoric acid;

$$K_1 = \frac{[H^+] \times [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \dots (1) \quad K_1 = 8.07 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \dots (2) \quad K_2 = 2.06 \times 10^{-7}$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \times [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \dots (3) \quad K_3 = 3.48 \times 10^{-12}$$

Formation and dissociation of M-phosphate complexes;



Ion product of water;

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] \quad K_w = 3.98 \times 10^{-14}$$

($L:PO_4$)

Table 2 Calculation of K_{MHL}

Equation for the mass balance and electroneutrality in the solutions

$$T_L = [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [MHL] \quad \dots (8)$$

$$T_M = [M^{2+}] + [MHL] \quad \dots (9)$$

$$2T_M = [Cl^-] \quad \dots (10)$$

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] + 2[M^{2+}] = [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + [Cl^-] \quad \dots (11)$$

where T_L represents the total concentration of ligand species, T_M the total concentration of the metal species and a is equal to the number of moles of bases added per mol of the ligands.

The terms, $[MHL]$, $[M^{2+}]$ and $[HL^{2-}]$, in the equation (4) is obtained by the following equation at $a=1-2$

substitute (9) and (10) for (11)

$$(a-1)T_L + [H^+] - [OH^-] = [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 2[MHL] \quad \dots (12)$$

(7) $\times 2 - (12)$

$$2T_L - aT_L - [H^+] + [OH^-] = [H_2L^-] \quad \dots (13)$$

substitute (13) for (2)

$$\begin{aligned} [HL^{2-}] &= K_2 / [H^+] [H_2L^-] \\ &= K_2 / [H^+] (2T_L - aT_L - [H^+] + [OH^-]) \end{aligned} \quad \dots (14)$$

substitute (13) and (14) for (7)

$$[MHL] = T_L - (1 + K_2 / [H^+]) (2T_L - aT_L - [H^+] + [OH^-]) \quad \dots (15)$$

substitute (15) for (9)

$$\begin{aligned} [M^{2+}] &= T_M - [MHL] \\ &= T_M - \{ T_L - (1 + K_2 / [H^+]) (2T_L - aT_L - [H^+] + [OH^-]) \} \end{aligned} \quad \dots (16)$$

$$\therefore K_{MHL} = (T_L - F) / (T_M + F - T_L) / \{ (2T_L - \delta) K_2 / [H^+] \} \quad \dots (17)$$

where

$$F = (1 + K_2 / [H^+]) (2T_L - \delta) \quad \dots (18)$$

$$\delta = aT_L + [H^+] - [OH^-] \quad \dots (19)$$

できる。一方、(3), (4)および(20)式を用い(5)式を変形すると(27)式が導かれる。式中 K_{MHL} および K_3 は平衡定数であり、新たに導入した定数 K_{ac2} を求めることにより、定数 K_{ML} を算出することができる。

結果および考察

1. 誘導式と算出した平衡定数值

前報および本実験で導いた各定数を求める式を比較し表4に示した。前報において求めた K_{MHL} および K_{ML} の式は、新たに導入した二つの平衡

定数 K_{d4} , K_{d5} を含む式として表現されるのに対し、本報では、全金属イオン濃度、全配位子濃度ならびに水素イオン濃度などの関数として表わされ、反応溶液中の配位子濃度の相対比を考慮することにより、式の誘導が非常に簡略化出来ることが分かる。また、実験より求めたバリウムイオンとりん酸の二つの錯体の安定度定数を前報の値と比較し、表5に示す。得られた値は、前報とほぼ等しい値となり、溶液の pH から配位子の化学種の濃度の割合を考慮し導いた式が良い近似をもつことが分かる。

Table 3 Calculation of K_{ML} .

Equation for the mass balance and electroneutrality in the solution at above $a=2$

$$T_L = [MHL] + [ML^-] \quad \dots (21)$$

$$T_M = [M^{2+}] + [MHL] + [ML^-] \quad \dots (22)$$

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] + 2[M^+] = [ML^-] + [Cl^-] \quad \dots (23)$$

$$2T_M = [Cl^-] \quad \dots (10)$$

The ligand in the solution at near $a=2$ is almost MHL.

substitute (21) and (22) for (23)

$$[MHL] = 3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-]) \quad \dots (24)$$

substitute (24) for (21)

$$[ML^-] = (aT_L + [H^+] - [OH^-]) - 2T_L \quad \dots (25)$$

$$K_{a\ 2} = [H^+] (\delta - 2T_L) / (3T_L - \delta) \quad \dots (26)$$

where

$$\delta = aT_L + [H^+] - [OH^-]$$

$$K_{ML} = [ML^-] / ([M^{2+}] [L^-]) \quad \dots (5)$$

substitute (3), (4) and (20) for (5)

$$= \frac{K_{a\ 2} [MHL] / [H^+]}{\{ [MHL] / (K_{MHL} [HL^{2-}]) \} \{ K_3 [HL^{2-}] / [H^+] \}}$$

$$\therefore K_{ML} = K_{a\ 2} \times K_{MHL} / K_3 \quad \dots (27)$$

2. K_{ML} 値の別解

K_{ML} を求めるにあたり、金属濃度は配位子濃度の10倍過剰に存在するので、この近辺ではほとんどの配位子がMHLである、という仮定を用いた。しかし、必ずしもすべての配位子がMHLであるという保証はない。もし金属と配位子の濃度が等量あるいはかなり近い溶液で実験を行った場合、上の仮定は絶対に当てはまらない。そこで等量溶液という前定でMHL以外の他の配位子も考慮し解析を行う。その結果を表6に示す。かなり複雑となるが、得られた最終の式(49)は前述の(27)と同様な形で表わされる。ただ配位子であるりん酸の種々の化学種の濃度を一つの化学種の濃度で表わすために、りん酸の解離定数 $K_1 \sim K_3$ が式中に現われただけである。すなわち配位子の各化学種 (H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-}) が、水素イオン濃度と配位子の解離定数を用いることにより、すべて一

つの配位子 L^{3-} で表現されることに着目してほしい(表6中ではりん酸の種々の化学種を L^{3-} で表わしたが、 HL^{2-} で表わしても同じ結果を得ることができる)。表6の式を用い、NaOHを0.760 ml滴下した時の実測値、 $pH_{obs} = 9.016$ の値より計算した K_{ML} 値は 3.25×10^5 となり、前述の値より僅かに大きくなったが、比較的よい近似で得られる。しかしながら、本実験では金属過剰存在下で行なったので、得られた錯体の安定度定数としては、表3の式より算出した前報の値が妥当であろう。

このように複雑そうに見える化学反応溶液中の化学種の濃度は、溶液中の水素イオン濃度ならびに全金属および配位子濃度を用い、それら値と各化学種濃度の関係式をたてることにより表現することができる。また、それらの式を用い、本報で求めたような種々の定数を比較的精度良く得るこ

Table 4 The Obtained equations

Previous paper	This study
1. K_{MHL}	1. K_{MHL}
$K_{MHL} = \frac{K_{d4} - K_2}{C_M \times K_2}$	$K_{MHL} = \frac{(T_L - F)}{(T_M + F - T_L)}$
2. K_{ML}	2. K_{ML}
$K_{ML} = \frac{K_{ac2} \times K_{MHL}}{K_3}$	$K_{ML} = \frac{K_{ac2} \times K_{MHL}}{K_3}$
where	where
$K_{ac2} = K_{d5} \times \left(1 + \frac{1}{K_{MHL} \times C_M}\right)$	$K_{ac2} = \frac{[H^+](\delta - 2T_L)}{(3T_L - \delta)}$
$\frac{Z}{X} = K_{d4} \times K_{d5} \frac{Y}{X} - K_{d4}$	$F = (1 + K_2 / [H^+]) (2T_L - \delta)$ $\delta = aT_L + [H^+] - [OH^-]$

Table 5 Equilibrium constants obtained

	Previous paper	This study
K_{BaHL}	238	240
K_{BaL}	3.05×10^4	4.77×10^4

とができる。一方、このような溶液内の平衡を取り扱う以外の方法もある⁶⁾。

本実験で用いた配位子のりん酸は、生体液中にポピュラーに存在する化合物であり、特に歯牙および骨の主成分は、カルシウムハイドロキシアパタイト (CaHA) と呼ばれるりん酸のカルシウム

Table 6 Another equation considering all possible ligand terms in the solution

Equation for the mass balance and electroneutrality in the solution at above $a=2$

$$T_L = [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] + [MHL] + [ML^-] \quad \dots (28)$$

substitute (2) and (3) for (51)

$$\text{express } \alpha \text{ as follows: } \alpha = [H^+]^2 / K_2 K_3 + [H^+] / K_3 + 1 \dots (29)$$

$$T_L = \alpha [L^{3-}] + [MHL] + [ML^-] \quad \dots (30)$$

$$T_M = [M^{2+}] + [MHL] + [ML^-] \quad \dots (31)$$

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] + 2[M^{2+}] \\ = [H_2L] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}] + [ML^-] + [Cl^-] \quad \dots (32)$$

substitute (31) for (32)

$$aT_L + [H^+] - [OH^-] = [H_2L] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}] + 2[MHL] + 3[ML^-] \quad \dots (33)$$

eliminate $[ML^-]$, (28) $\times 3 - (33)$

$$3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-]) = 2[H_2L^-] + [HL^{2-}] + [MHL] \quad \dots (34)$$

substitute (2) and (3) for (57)

$$3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-]) = \beta [L^{3-}] + [MHL] \quad \dots (35)$$

where $\beta = 2[H^+]^2 / K_2 K_3 + [H^+] / K_3$... (36)

substitute (4) for (60)

$$3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-]) = \beta [L^{3-}] + K_{MHL} [M^{2+}] [HL^{2-}] \quad \dots (37)$$

substitute (3) for $[HL^{2-}]$ in equation (61),
and $T_L \neq T_M$ and from (53) and (54)

$$[M^{2+}] = \alpha [L^{3-}] \quad \dots (38)$$

substitute (38) for (37)

$$K_{MHL} \alpha [H^+] / K_3 [L^{3-}]^2 + \beta [L^{3-}] - \gamma = 0 \quad \dots (39)$$

where $\gamma = 3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-])$... (40)

solve equation (39) for $[L^{3-}]$

$$[L^{3-}] = (-\beta \pm \sqrt{D}) / 2K_{MHL} \alpha [H^+] / K_3 \quad \dots (41)$$

where $D = \beta^2 + 4K_{MHL} \alpha [H^+] \gamma / K_3$... (42)

(30)-(35)

$$[ML^-] = (aT_L + [H^+] - [OH^-]) - 2T_L + (\beta - \alpha) [L^{3-}] \quad \dots (43)$$

substitute (43) for (30)

$$\begin{aligned} [MHL] &= T_L - [ML^-] - \alpha [L^{3-}] \\ &= 3T_L - (aT_L + [H^+] - [OH^-]) - \beta [L^{3-}] \end{aligned} \quad \dots (44)$$

$$\therefore K_{a c 2} = [H^+] [ML^-] / [MHL] \quad \dots (45)$$

$$K_{ML} = K_{a c 2} \times K_{MHL} / K_3 \quad \dots (46)$$

塩であり、そのほか種々の微量の無機イオンが含まれる。この微量無機イオンは CaHA 結晶中のカルシウムイオンとイオン交換し、歯牙の酸に対する溶解性や再石灰化に複雑な影響を及ぼすと考えられている。それゆえ歯牙の石灰化や再石灰化ならびにう蝕（溶解）を解析するうえで、りん酸と種々の陽イオンとの安定度定数を知ることは必要であり、本報で導いた式が有効な手段となる。

文 献

- 1) 倉田茂昭, 藤原 努, 根岸秀幸: バリウムイオンとりん酸の錯体の安定度定数, 神奈川歯科大学教養課程紀要基礎科学論集, 第7号, 105-109 (1989)
- 2) 倉田茂昭, 藤原 努, 根岸秀幸, 山崎升, 藤瀬精一: ストロンチウムおよびバリウムハイドロキシアパタイトの溶解度積, 歯科基礎医学会雑誌, 26 (1), 139-144 (1989)
- 3) A. Albert and E. P. Serjeant: イオン定数一測定法と応用一, pp. 21 丸善, 東京, (1963)
- 4) Allen J. Bard: 溶液内イオン平衡 <理論と計算>, pp. 113, 化学同人, 京都, (1978)
- 5) H. Freiser and Q. Fernando: イオン平衡一分析化学における一, pp. 23, 化学同人, 京都 (1976)
- 6) 上野景平編集, キレート化学(6)錯体化学実験法〔II〕, pp. 14, 南江堂, 京都 (1975)