

総合論文

高酸化数金属錯体を用いる陰イオン選択電極

湯地 昭夫¹

Anion-Selective Electrodes Based on Polyvalent Metal Complexes

Akio YUCHI¹

¹ Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received 28 September 2005, Accepted 11 November 2005)

The performances of metal complexes and organometallic compounds containing polyvalent metal ions were studied as carriers of liquid membrane anion-selective electrodes from both fundamental and practical view points. 1) The high selectivities of simple dialkyltin(IV) compounds to phosphate and to α -hydroxycarboxylates were ascribed to formation of partially hydrolyzed polynuclear complexes, where these anions interacted with two Sn(IV) centers and were shielded from the solvent by alkyl groups projected from Sn(IV). This is the first evidence that the self-assembling reactions of a carrier and a sample anion create novel selectivities in potentiometry with liquid membrane anion-selective electrodes. 2) Tetraphenylporphine (H_2tpp) complexes of Ti(IV), V(IV), Zr(IV), Hf(IV), Nb(V), and Ta(V) were prepared and evaluated as carriers of ISEs. Among a series of Zr(IV)-tetraphenylporphine complexes, cationic dimers, $[(Zr_2(OH)_3(tpp)_2)_n^+X^-]$, showed the selectivity characteristic of the ion-exchange process. The response was smaller for the cationic dimers containing X^- of higher lipophilicities. In contrast, neutral monomers, $[ZrX_2(tpp)]$, showed the selectivity indicating contribution of ligand-exchange reactions. Among the neutral monomers, $[ZrCl_2(tpp)]$ was easily hydrolyzed to give $[Zr(OH)Cl(tpp)]$, which showed an appreciable response to carboxylates. The response slowly deteriorated by replacement of chloride with hydroxide but was recovered in a reversible manner by conditioning the membrane with concentrated hydrochloric acid. The monomer, $[Zr(OH)_2(tpp)]$, was proposed as a carrier of an excellent citrate-selective electrode. 3) The neutral dimer $[Nb_2O_3(tpp)_2]$ rapidly reacted with phosgene to give $[NbOCl(tpp)]$. This reaction was successfully applied to the spectrophotometric monitoring of the spontaneous formation of phosgene in chlorinated hydrocarbons. 4) Potentiometric performances were briefly described about the Zr(IV)-dodecyliminodiacetate complex, the Ge(IV)-nitritoltriphenol complex, and naphthylboronic acid. All these results were discussed in terms of multi-points recognition, self-assembly, charges on carriers, additives, conditioning and life-time.

Keywords : ion-selective electrode ; carrier ; anion ; citrate ; two-phase reaction.

1 はじめに

イオン選択電極による電位差測定は、妨害物質を分離・除去することなく、また試料溶液の濁りや着色に妨害されることがなく、迅速かつ簡便に広いダイナミックレンジで目的物質の定量を行うことができ、自動化・オンラインモニ

タリングにも適していることから、様々な分野で利用されている。電解質イオンを中心に陽イオンについては技術がほぼ成熟しているのに対して、陰イオンについては現在も開発が進められているところである。イオンの認識に用いられるキャリアーとの相互作用が陰イオンの場合には陽イオンの場合ほど強くないため、膜相への輸送に伴う脱水和の不利を克服することができず、特徴的な選択性を生み出すことは困難とされてきた。しかしながら、近年の超分子

¹ 名古屋工業大学大学院工学研究科しくみ領域: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

化学分野の進歩に伴って¹⁾²⁾, 静電相互作用に加えて水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用を組み合わせることによって, 新規な選択性の発現が報告されるようになってきた³⁾.

陽イオンの認識に駆使されているルイスの酸塩基相互作用は陰イオンの認識にも有効な強い相互作用であり, 1980年代中ごろから有機スズ化合物や金属ポルフィリン錯体がキャリアーとして検討され, 特徴的な選択性が報告されてきた. 本稿では, このタイプのキャリアーについてこれまでに得られている情報を整理した上で, 著者らが最近に得た知見をまとめてみることにする.

1・1 多点相互作用と自己集合

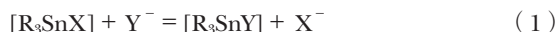
超分子化学の進歩の中で, 構造的な骨格中に複数の水素結合サイトを含むように高度に分子設計された多点認識ホストが合成され, 優れた選択性が報告されるようになってきている^{1)~3)}. 同様に, 一つのホストの中に複数のルイス酸サイトを導入することにより, 反応性や選択性を向上させようとする試みが検討されてきた. これらの化合物の一部は, 陰イオン選択電極キャリアーとしての性能も検討され, 例えば, マーキュロカルボラドが塩化物イオン⁴⁾, 有機スズ化合物がリン酸イオンのキャリアーとして提案されている⁵⁾. また, ルイスの酸塩基相互作用と水素結合とを組み込んだウラニル-サロフェン錯体がリン酸イオン選択電極として提案されている⁶⁾.

これに対して, 分子認識におけるもう一つの戦略としての自己集合的な反応に関しては, 分光学的な計測に巧妙に利用した報告があるのに対して⁷⁾, イオン選択電極に積極的に利用した例はないようである.

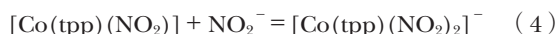
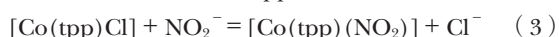
1・2 ニュートラルキャリアーとチャージドキャリアー

イオン選択電極で応答の要となるキャリアーは, その電荷によってニュートラルキャリアー及びチャージドキャリアーに分類される. 有機化合物の場合にはその区別は明白であるのに対して, 有機金属化合物や金属錯体の場合には必ずしも明確ではない. 例えば有機スズ(IV)化合物や3価金属イオンのポルフィリン錯体については, 式(1)~(4)で示されるように, いずれの機構による応答も原理的に可能である⁸⁾⁹⁾.

有機スズ(IV)化合物



金属(III)-ポルフィリン (tpp) 錯体



式(1)及び(3)では, 中心金属にあらかじめ配位している陰イオン(結合陰イオン)がサンプル陰イオンによって置換され, 結合イオンが解離して生成する陽イオン性化学種を想定して, チャージドキャリアーと分類される. この置換反応には, 結合陰イオン及びサンプル陰イオンが共に配位能力を有する場合の配位子交換反応から, 両方ともに配位能力がない場合の単純なイオン交換反応までのいろいろな場合があると考えられる. 一方, 式(2)及び(4)では, 陰イオンが中性錯体に付加的に配位して陰イオン性の錯体を形成しており, ニュートラルキャリアーに分類できる. この場合, 水や有機溶媒などの中性配位子を考慮から外せば, 見掛け上は金属錯体や有機金属化合物の配位数が増えることになる. このように有機金属化合物や金属錯体と陰イオンとの相互作用の仕方には, ある種の多様性があると理解されている.

1・3 添加剤

イオン選択電極では選択性を向上したり, 応答性を改善したりするために, 添加剤が用いられる. チャージドキャリアーを用いた陰イオン選択電極の場合に疎水性の陰イオンを含む塩(アニオン排除剤と呼ばれる)を添加すると, イオン交換的な応答機構は抑制されるために, その他の相互作用の寄与が相対的に強調されて選択性は向上する. 一方, ニュートラルキャリアーの場合にはサンプル陰イオンとの反応で生成する複合体が陰イオン性となる. このため, 疎水性陽イオンを含む塩(カチオン添加剤と呼ばれる)を添加すると複合体の電荷が効果的に中和されて, 応答性が改善すると報告されている¹⁰⁾¹¹⁾. 応答機構を判定するために, これらの添加剤の影響が通常は検討されているが, その結論は必ずしも明確でない場合もある.

ごく最近になって, 金属ポルフィリン錯体をキャリアーとする系に脂溶性の陰イオンを添加剤として加えると, これを対イオンとする陽イオン性二量体が生成すること, 更に, サンプル陰イオンによって二量体構造の開裂が引き起こされる際にスーパーネルンスト応答が観測されることが明らかにされた^{12)~15)}. また, 金属ポルフィリン錯体を高分子に共有結合で固定することにより, 二量体の生成を抑制して, イオン交換的な機構を排除し, 中心金属固有のルイス酸特性を十分に発現させることができる¹⁶⁾.

以上のように, ルイス酸を含む液膜型イオン選択電極による陰イオンの計測では, 結合陰イオン, 添加剤中の陰イオン, サンプル陰イオン, 内部液から供給される陰イオン(多くの場合に塩化物イオン)及び水由来の水酸化物イオンが膜中でのキャリアーの溶存状態に影響を及ぼしている. 液膜型電極の検出限界を低減する試みの中で, 膜を挟んだ二つの水相間における2種のイオンの濃度勾配についてかなりの議論がなされているが¹⁷⁾¹⁸⁾, これらすべての

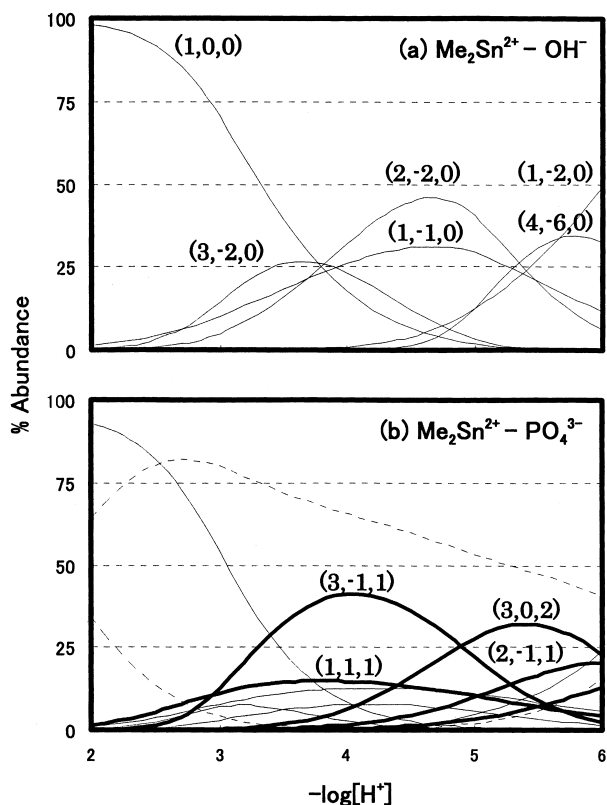


Fig. 1 Distribution of species as a function of $-\log[H^+]$ in $Me_2Sn^{2+}-OH^-$ (a) system and $Me_2Sn^{2+}-PO_4^{3-}$ (b) system at $25^\circ C$ and at $1.0 \text{ mol dm}^{-3} KNO_3$. $C_{Sn}: 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $C_P: 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Thick curves: dimethyltin(IV) species complexed with phosphate; thin curves: hydrolyzed dimethyltin(IV) species; broken curves: phosphate species. See eq. (5) for each species expressed by (p,q,r) .

関係を定量的に記述するに至っていないのが現状である。

1・4 コンディショニングと寿命

固体膜型とは異なって、液膜型のイオン選択電極では、製膜直後からサンプルイオンに対する電位応答が得られる場合と、使用前に所定の溶液でコンディショニングを行わないと応答が得られない場合とがある。しかしながら、「このコンディショニングの間に化学的にどのようなことが進行して応答が得られようになるのか？」に対して明確な説明がなされている例はない。

固体膜型と比べて液膜型電極は寿命の点でも劣るとされてきた。応答が劣化する原因としては、脂溶性が不十分なためにキャリアー・添加剤・膜溶媒が試料溶液中に徐々に溶け出す、キャリアー自体が不安定であり時間の経過とともに分解する、などが挙げられている。前者に対する対策として、膜溶解性の高い物質を用いる、あるいは、これらの物質を支持体に化学的に固定する¹⁹⁾²⁰⁾などの試みがなされている。これに対して、後者については推測に過ぎず、

実際にキャリアーの分解を検証したり、その対策が立てられたりした例はない。

2 有機スズ化合物

2・1 自己集合によるリン酸選択性の発現

1・1で述べたように、複数のスズ(IV)を一つのキャリアーの中に組み込むことにより、リン酸イオン選択性の発現することが報告されてきた⁵⁾。一方で、かなり以前にロシアのグループにより、単純なジアルキルスズ化合物がリン酸やヒ酸イオン選択電極のキャリアーとして提案され²¹⁾、後にジベンジル化合物 (Bz_2Sn^{2+}) が最も優れていると報告された²²⁾。しかし、なぜこのような単純な化合物でリン酸イオンに対する選択性が発現するのかという理由は明らかでなかった。

著者らは、ジメチルスズイオン (Me_2Sn^{2+}) を水溶性の類縁体として、リン酸やヒ酸イオンとの水溶液中での錯形成平衡を pH 滴定法によって解析してみた²³⁾。得られた平衡定数を用いて算出した各化学種の存在比を $-\log[H^+]$ の関数として Fig. 1 に示す。なお、図中の (p,q,r) は次式によって生成する化学種を表す。

$$p(Me_2Sn)^{2+} + q H^+ + r A^{n-} = [(Me_2Sn)_p H_q A_r]^{(2p+q-nr)+} \quad (5)$$

ジメチルスズイオンは弱酸性溶液中で主として $(2,-2,0) = [(Me_2Sn)_2(OH)_2]^{2+}$ のような二核の化学種として存在するのに対して {Fig. 1 (a)}, リン酸イオンが共存すると、 $(3,-1,1) = [(Me_2Sn)_3(OH)_2(HPO_4)]^{2+}$ や $(3,0,2) = [(Me_2Sn)_3(OH)_2(HPO_4)_2]$ のような三核の化学種を生成する {Fig. 1 (b)}。Simon のグループは、Kryptofix222[®] 共存下の $CDCl_3$ 中で塩化ジオクチルスズ(IV) とリン酸水素イオンとの反応を ¹¹⁹Sn-核磁気共鳴法 (NMR) で追跡し、電気化学的活性種を同定しようと試みた²⁴⁾。論文には記載されていないが、表の数値を用いて実際にモル比法プロットを行ってみると、1:3で屈曲点を示しており (Fig. 2)、正に三核の化学種の生成を支持する。 $(3,0,2)$ の化学種は全体として中性であり、いわゆるコンディショニングと呼ばれる過程で、このような電気化学的活性種が膜中に形成されると考えられ、1・4で提起した問いに対する一つの答えを与える。この電極では、膜中でのキャリアー濃度として通常より1けた濃い18%が処方されているが²²⁾、これも多核の化学種の生成を有利にするためと説明することができる。

この中性三核錯体には Fig. 3 (a, b) のように二つの構造が考えられる。実際にキャリアーに用いられるジベンジル誘導体について対応する三核種の構造を MOPAC により最適化すると {Fig. 3 (c, d)}, いずれの構造をとる場

合でもベンジル基が効果的にリン酸イオンを外部の水から遮蔽していることが分かる。このことも、この化学種が電気化学的に活性であることを裏付ける。

以上のようにして、1・1で述べた自己集合的な反応によ

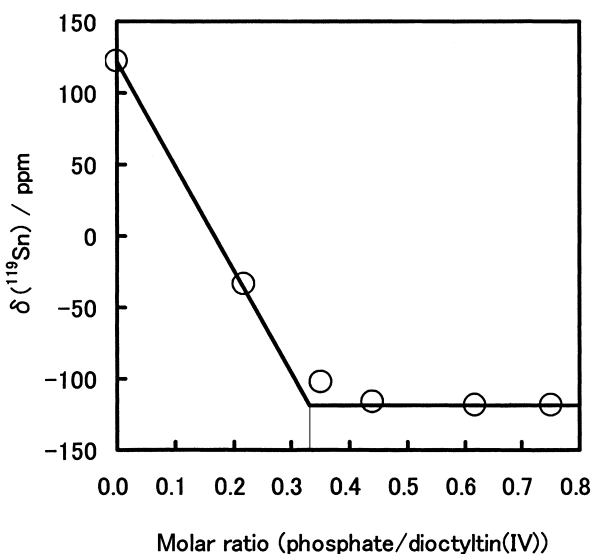


Fig. 2 Molar ratio plot on the reaction of dioctyltin(IV) dichloride with K_2HPO_4 in the presence of Kryptofix222 in CDCl_3

Data were taken from ref. 24

る多点認識が本系で正に起こり、その結果として選択的電位応答が発現していることを明確に示すことができた。

2・2 α -ヒドロキシカルボン酸選択性の発現

同じジベンジル化合物がクエン酸イオン選択性電極のキャリアーとしても提案されている²⁵⁾。そこで、クエン酸及びその部分構造に対応する一連のカルボン酸とジメチルスズイオンとの錯形成平衡を同様に検討した²⁶⁾。ジメチルスズ及びカルボン酸の酸塩基反応だけが起こると仮定した場合に各実測点に対して期待される pH の値と実測値のズレ (ΔpH) を Table 1 に示す。 α -ヒドロキシカルボン酸 (グリコール酸, 乳酸, リンゴ酸, クエン酸) の場合の ΔpH は他に比べて有意に大きく、 α 位に水酸基があると錯形成反応がより顕著に進むことが明らかとなった。

クエン酸及びリンゴ酸の系は多くの酸塩基反応が平行して起こるために解析が困難であったが、酢酸、ヒドロアクリル酸、グリコール酸及び乳酸などのモノプロトン酸 (Hma で示す) の系では錯形成平衡を解析することができた。酢酸及びグリコール酸を含む系での分布曲線を Fig. 4 に示す。図中の (p, q, r) は次式によって生成する化学種を表す。

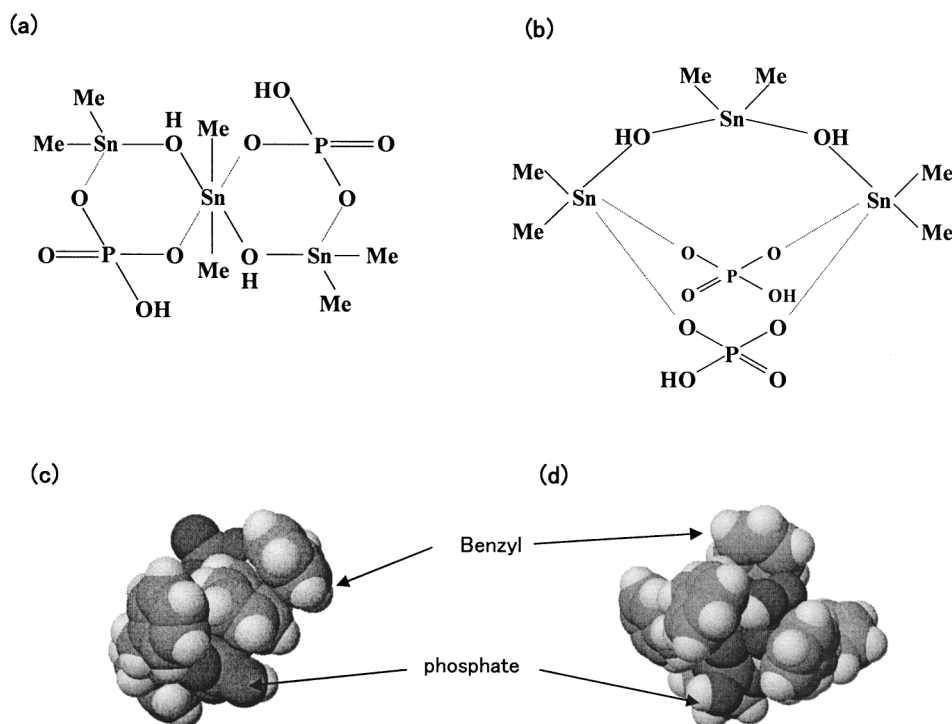
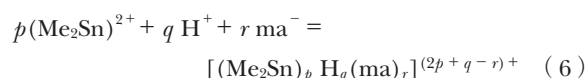


Fig. 3 Possible structures for $[(\text{Me}_2\text{Sn})_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2]$ in the aqueous phase (a, b) and PM3-optimized structures for $[(\text{Bz}_2\text{Sn})_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2]$ as an electroactive species in the membrane phase (c, d)

Table 1 ΔpH values on reactions of $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ with some carboxylic acids

Carboxylic acid	ΔpH	
	[1 : 1]	[1 : 2]
acetic acid	0.065	0.066
hydracrylic acid	0.034	0.029
succinic acid	0.034	0.060
propanetricarboxylic acid	0.125	0.048
glycolic acid	0.361	0.346
lactic acid	0.406	0.323
malic acid	0.323	0.294
citric acid	0.703	0.135

$10^3 C_{\text{Sn}}/\text{mol dm}^{-3}$: 3 [1 : 1], 2 [1 : 2]; $10^3 C_{\text{acid}}/\text{mol dm}^{-3}$: 3 [1 : 1], 4 [1 : 2].

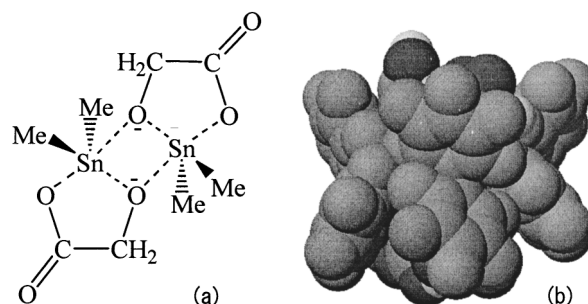


Fig. 5 Possible structure for $[(\text{Me}_2\text{Sn})_2(\text{H-1ga})_2]$ in the aqueous phase (a) and PM3-optimized structure for $[(\text{F}_5\text{-Bz})_2\text{Sn}]_2(\text{H-1cit})_2$ as an electroactive species in the membrane phase (b)

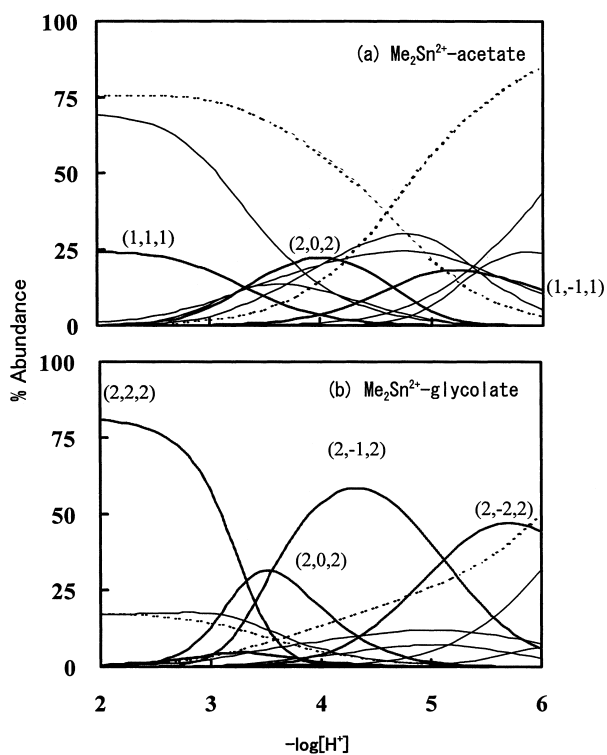


Fig. 4 Distribution of species as a function of $-\log[\text{H}^+]$ in $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ -acetate (a) system and $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ -glycolate (b) system

C_{Sn} : $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, C_{ma} : $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$, 25°C . Thick curves: dimethyltin(IV) species complexed with carboxylates; thin curves: hydrolyzed dimethyltin(IV) species; broken curves: carboxylate species. See eq. (6) for each species expressed by (p,q,r) .

酢酸の系では最大でも 25% 程度しか錯体を生成しないのに対して [Fig. 4 (a)], グリコール酸の系では pH 2 で既に 80% が $(2,2,2) = [(\text{Me}_2\text{Sn})_2(\text{Hma})_2]^{4+}$ として錯体を形成しており, pH の上昇とともに 4 段階で酸解離して弱酸性では $(2,2,2)$ を生成することが分かった [Fig. 4 (b)].

この脱プロトン反応には配位水分子起因のものとグリコール酸の水酸基起因のものが考えられるが, $^1\text{H-NMR}$ やメスbauer分光などの研究の結果を考慮すると, 後者と考えられる. カルボン酸の α 位のヒドロキシル基が脱プロトン化して二つのスズを架橋するような構造 $\{[(\text{Me}_2\text{Sn})_2(\text{H-1ma})_2]$, Fig. 5 (a) $\}$ が二つ組み合わせることによって, 全体として安定化を受けると考えられる²⁷⁾. この骨格でジベンジル誘導体について計算機シミュレーションを行うと, 同様にベンジル基が効果的に α -ヒドロキシカルボン酸を外部の水から遮蔽していることが分かる [Fig. 5 (b)].

ジアルキルスズ化合物は固いLewis酸であるとともに, 錯形成反応を起こす際に重合度や加水分解の程度を柔軟に変化させる能力を有しているために, これらの陰イオンと脂溶性で安定な化学種を形成することができ, 高い選択性が発現すると考えられる.

2.3 フッ素化によるLewis酸性の向上

ジベンジルスズ化合物で, ベンゼン環のパラ位に電子求引性の置換基を導入するとリン酸イオンに対する検出限界が向上するのに対して, 電子供与性の置換基を導入すると劣化することが報告された²⁵⁾. そこでベンゼン環のすべてをフッ素で置換した臭化ビス(ペンタフルオロベンジル)スズ(IV) を合成し, その性能をこれまでの一連の化合物と比較した²⁸⁾.

この新規化合物は, pH 3 付近でリン酸イオンに対して -70 mV/decade と大きな電位応答勾配を持つなど特徴的な応答選択性を示した (Fig. 6). しかしながら, その応答は膜中でのキャリアー濃度が 5 mass% の場合に 2 日, 13 mass% の場合に 1 週間程度で消失し, 実用に耐えるだけの安定性に欠けていた.

なお, 既報のベンジル及び *p*-フルオロベンジル化合物の性能について追試を行ったが (Fig. 7), 原著論文で提

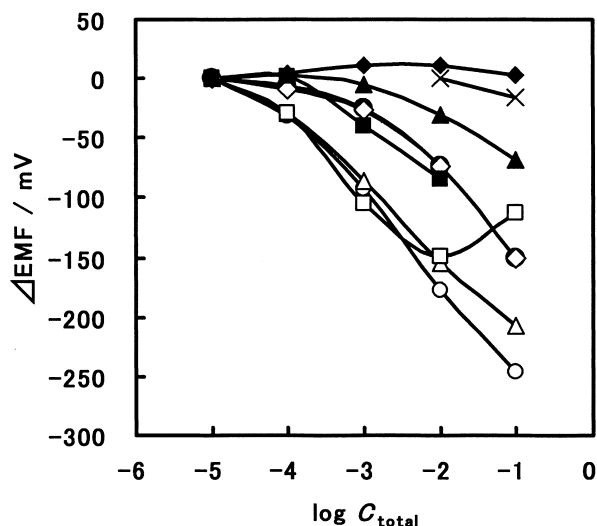


Fig. 6 Potential responses of bis(pentafluoro)benzyltin(IV) dichloride to common anions

(○) H_2PO_4^- , (□) F^- , (△) SCN^- , (◇) Cl^- , (●) Br^- ,
(■) NO_2^- , (▲) NO_3^- , (◆) ClO_4^- , (×) SO_4^{2-}

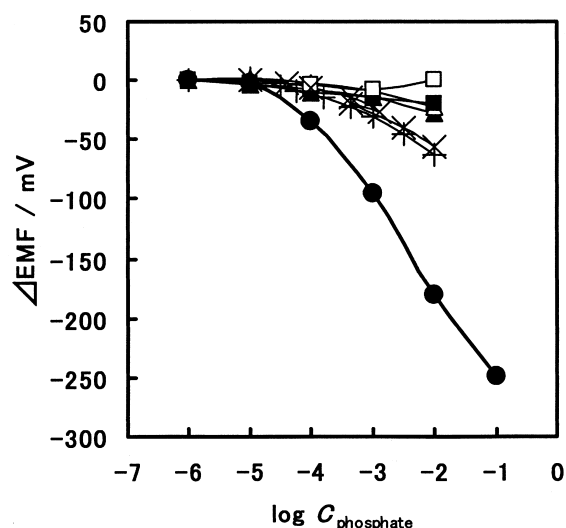


Fig. 7 Potential responses of dibenzyltin(IV) compounds to phosphate

Carrier: (●) $[(\text{F}_5\text{-Bz})_2\text{SnBr}_2]$; (■, □, +²⁵) $[(\text{F-Bz})_2\text{SnCl}_2]$; (▲, △, ×²²) $[(\text{Bz})_2\text{SnCl}_2]$. pH: (●, ■, ▲) 3; (□, △, +, ×) 7

Table 2 Summary of porphyrin complexes used as carriers of ISEs

Carrier	Inorganic analyte	Organic analyte
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpp})]$	SCN^-	
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpp})]$	BF_4^- , I_3^- , SCN^- , NO_2^-	Hsal^- , histidine
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{tpp})_2]$	SCN^-	
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpp})]$	I^- , SCN^- , NO_2^-	
$[\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpp})]$	NO_2^- , Cl^-	
$[\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpp})]$	NO_2^- , Cl^-	
$[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpp})]$		F^-
$[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{tpp})(\text{acac})]$		ethacrylate
$[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{tpp})]$		Hsal^-
$[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OEt})(\text{tpp})]$		OH^- , F^-

案されている pH 7 でも²²⁾, また新規化合物について最適化した条件である pH 3 でも, リン酸イオンに対する応答はほとんど見られなかった. 原著論文の性能が再現できなかった理由は不明である.

3 高酸化数金属-ポルフィリン錯体

金属ポルフィリン錯体は, 金属-配位子間の結合が一般に強固である一方, アピカル位で中心金属イオンとの相互作用が期待でき, また錯体全体の脂溶性も高いので, 陰イオン選択電極のキャリアーとして適している. Simon らによる $\text{Co}(\text{III})$ -コビル酸錯体の先駆的な研究以来²⁹⁾, 種々の金属ポルフィリン錯体の性能が検討されてきた^{12)~16)30)~51)}. これまでに報告されているサンプル陰イオンとその中心金属との関係を Table 2 に示す. 中心金属が硬いほど, 硬い陰イオンに強く応答する傾向が見られる. 1999 年の時点で, 酸化数 4 については $\text{Sn}(\text{IV})$ 錯体⁴⁸⁾⁴⁹⁾, 5 については $\text{Mo}(\text{V})$ ⁵⁰⁾ 錯体の応答挙動が報告されていた.

著者らは新たな選択性を期待して, その他の高酸化数金属錯体の性能評価に着手した.

3.1 金属(IV) 錯体間の比較

酸化数が 4 の金属イオンとテトラフェニルポルフィン (H_2tpp) を反応させ, シリカゲルクロマトなどで精製することにより, 比較的イオン半径の小さい $\text{V}(\text{IV})$ 及び $\text{Ti}(\text{IV})$ については $[\text{MO}(\text{tpp})]$ 型の錯体を, イオン半径の大きい $\text{Zr}(\text{IV})$ 及び $\text{Hf}(\text{IV})$ については $[\text{MA}_2(\text{tpp})]$ 型 (A: OH , Cl など) の錯体を合成した⁵²⁾. 後者の組成は $[\text{SnCl}_2(\text{tpp})]$ と同一であるが, Sn 錯体では二つの補助配位子がポルフィリン環を挟んで上下に位置するのに対して, Zr 及び Hf 錯体では同じ側に位置する点で構造上の違いがある.

いずれの錯体も pH に対して広い範囲で電位応答を示したが (Fig. 8), 次の 2 点で挙動に差が見られた. ① アルカリ性領域で, $[\text{MO}(\text{tpp})]$ 型はカチオン応答を示すのに

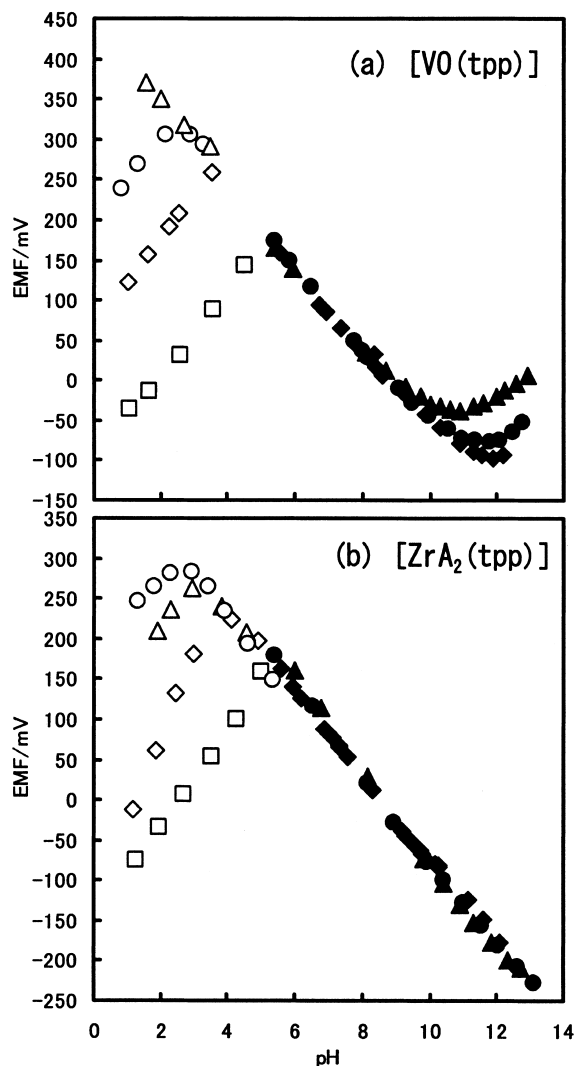


Fig. 8 Effects of pH, acid, and alkali on the potential responses of [VO(tpp)]- and [ZrCl₂(tpp)]-based ISEs
 Acid: (△) H₃PO₄, (○) HCl, (◇) HNO₃, (□) HClO₄;
 alkali: (▲) KOH, (●) NaOH, (◆) LiOH

対して, [MA₂(tpp)] 型は示さなかった。② いずれも酸性領域でアニオン応答を示したが, [MO(tpp)] 型の選択性は ClO₄⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > H₂PO₄⁻ とホフマイスター系列に従うのに対して, [MA₂(tpp)] 型では ClO₄⁻ > NO₃⁻ > H₂PO₄⁻ > Cl⁻ とわずかにではあるが錯形成の効果が見られた。

3・2 ジルコニウム(IV) 錯体

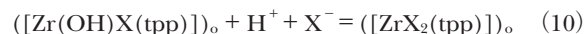
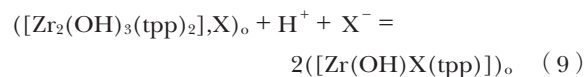
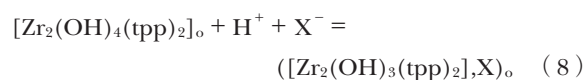
特徴的な応答選択性が観測された [MA₂(tpp)] 型の中から Zr 錯体を選んで, より詳しい検討を行った。Zr 錯体については, A: Cl のシス配位単量体 [ZrCl₂(tpp)], A: OH のテトラ-μ-ヒドロキソ中性二量体 [Zr₂(OH)₄(tpp)₂], トリ-μ-ヒドロキソ陽イオン性二量体 [Zr₂(OH)₃(tpp)₂]⁺ の結晶構造が報告されているのに対して, それらの相互変換の

条件は未解明であったので, クロロベンゼン中及びクロロベンゼン-水二相間での反応を検討した⁵³⁾。

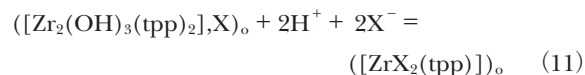
クロロベンゼン中でヒドロキソ錯体 [Zr(OH)₂(tpp)] の濃度を 10^{-6.3} から 10⁻⁴ mol dm⁻³ の範囲で変化させたところ, 濃度の増加とともにソーレー帯の短波長シフトが観測された。この変化は次式で表される二量化反応に帰属される。



次に, ヒドロキソ錯体のクロロベンゼン溶液と 4 種類の酸水溶液 (濃度を 10^{-6.0} から 10 mol dm⁻³ の範囲で変化) を反応させたところ, 酸の種類によって多様な変化が観測された。水和の弱い ClO₄⁻ や NO₃⁻ の場合には低濃度領域で, より水和の強い Cl⁻ の場合には高濃度領域で, ソーレー帯の短波長シフトが観測された。一方, 錯形成能力の高い CH₃COO⁻ の場合には比較的低濃度領域で, その他のイオンの場合には上述の変化より高い濃度範囲で, ソーレー帯の長波長シフトが観測された。Fig. 9 にそれぞれの系に固有の波長での吸光度を酸の濃度の対数に対してプロットした結果を示す。これらの変化は, 式(8) による陽イオン性二量体の生成及び式(9) と (10) による中性単量体の生成に帰属される。



なお, 式(9) 及び (10) の反応は接近した濃度範囲で進行するために, 式(11) で表現される。



これらの化学種間の関係を Scheme 1 に示す。

以上の知見を元に 4 種の中性錯体及び 3 種の陽イオン性錯体を単離して, これらをキャリアとするイオン選択電極のアニオン応答を検討した (Fig. 10)。すべての陽イオン性錯体, [Zr₂(OH)₃(tpp)₂], X は通常の陰イオンに対してホフマイスター的な応答を示すとともに, 対イオン X の親油性が高いほど応答は弱く, その応答は純粋なイオン交換に帰属される。

中性錯体の内で [ZrCl₂(tpp)] を用いた場合は, 電位のドリフトが顕著であった。この錯体は高濃度の塩酸共存下でのみ存在する化学種であり, サンプル溶液との接触によ

て徐々に加水分解するためと説明される。このとき生成す

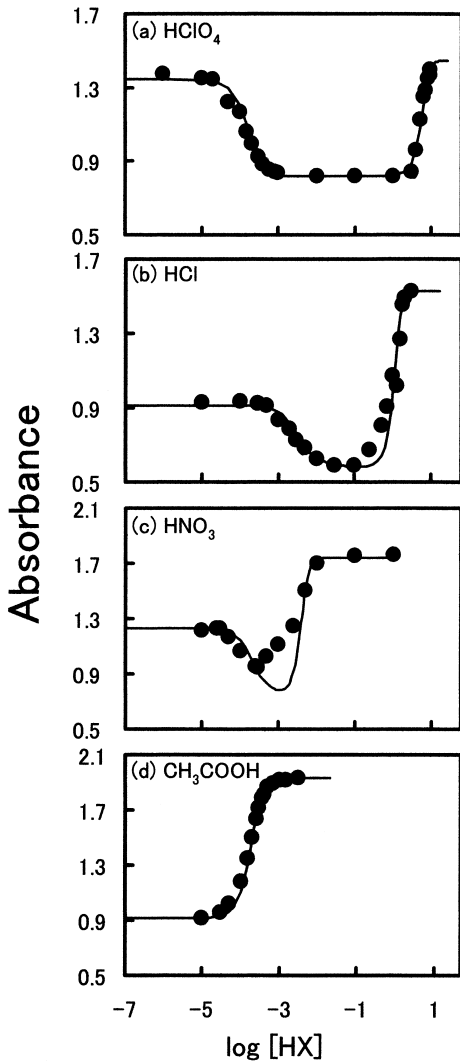


Fig. 9 Changes in absorbance by two-phase reaction of $[\text{Zr}_2(\text{OH})_4(\text{tpp})_2]$ with acids

$C_{\text{Zr}} = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$. Solid lines were calculated using the constants obtained.

$[\text{Zr}(\text{OH})\text{Cl}(\text{tpp})]$ は、酢酸イオンに対して強い応答を示したのに対して、 $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{tpp})]$ はほとんど応答を示さなかった。Zr-Cl の結合は比較的弱いために酢酸イオンによる置換反応が起こるのに対して、Zr-OH の結合は強固で置換反応が起こりにくい。なお、 $[\text{Zr}(\text{OH})\text{Cl}(\text{tpp})]$ の酢酸イオンに対する応答も、時間の経過とともに消失した [Fig. 11 (a)]。これは更に加水分解が進んで $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{tpp})]$ になるためであり、 1 mol dm^{-3} の塩酸溶液中に浸すだけで応答は復活し、その中で保存すれば少なくとも 1 か月の間電位応答は持続した [Fig. 11 (b)]⁵⁴⁾。

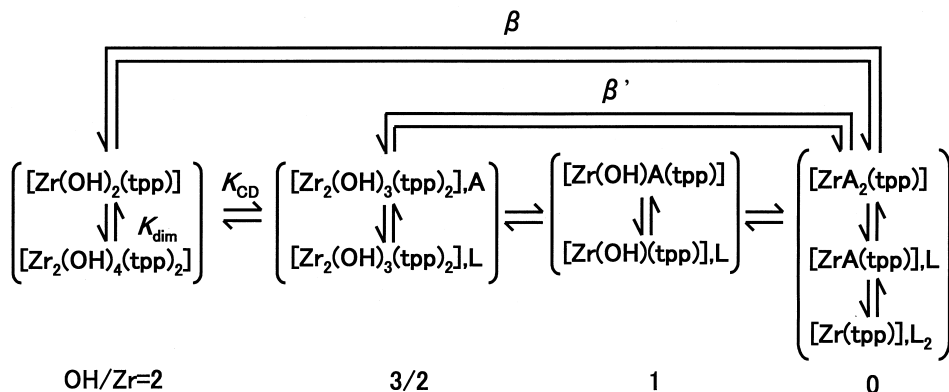
クエン酸に対するこれらのキャリアーの応答を Fig. 12 に示す。クエン酸は錯形成能力が高く、陽イオン性錯体の複核構造を開裂しながら錯形成するために、スーパーネルンスト応答を示した¹²⁾。一方、中性単量体はいずれもネルンスト応答を示したが、中でも $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{tpp})]$ は他のイオンに対する応答が弱いのでクエン酸選択性が高い。検出下限も $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ と低く、ジュース中のクエン酸定量などに適している。

なお、著者らの研究と平行して、同一の錯体がフッ化物イオン選択電極のキャリアーとして提案されている⁵¹⁾。

3.3 ニオブ(V) 錯体

単離・構造解析されている Nb(V) 錯体の中で中性単核錯体の $[\text{NbOCl}(\text{tpp})]$ は、 $[\text{ZrCl}_2(\text{tpp})]$ と同様に加水分解しやすいので、中性複核錯体の $[\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{tpp})_2]$ を出発物質として用いた⁵⁵⁾。酸化数が同じでも、Nb(V) 錯体の場合には補助配位子がポルフィリン環に対して同一の側に位置する点で、先に報告のある Mo(V) 錯体⁵⁰⁾ と構造上の違いがある。

クロロベンゼン-水二相間で HClO_4 及び HCl との反応を検討した。それぞれの系に固有の波長での吸光度を酸の濃度の対数に対してプロットした結果を Fig. 13 に示す。 HClO_4 との反応では短波長シフトが観測され、その反応は式 (12) に帰属される。



Scheme 1 Relation between Zr-tpp complexes with decrease in hydrolysis degree

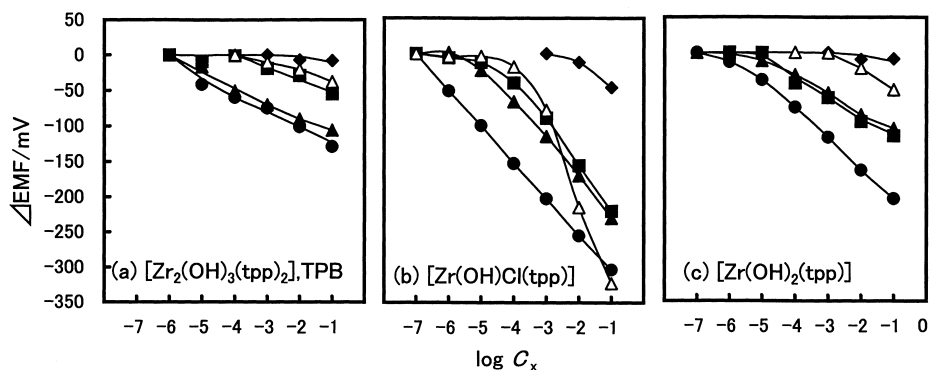


Fig. 10 Potential responses of ISEs using Zr-tpp complexes as carrier to common anions
Anion: (●) ClO_4^- , (▲) SCN^- , (■) NO_3^- , (◆) Cl^- , (△) acetate. pH 3.0

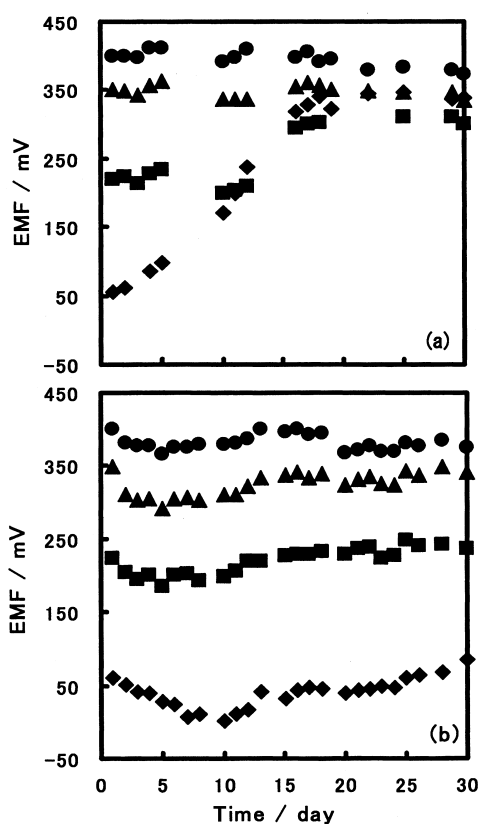
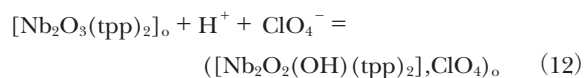


Fig. 11 Effects of storage solutions on change in potential response of $[\text{Zr}(\text{OH})\text{Cl}(\text{tpp})]$ -based ISE to acetate

Storage solution: (a) water, (b) $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$.
Acetate concentration/ mol dm^{-3} : (◆) 10^{-1} , (■) 10^{-2} , (▲) 10^{-3} , (●) 10^{-4}



これに対して HCl との反応では長波長シフトが観測され、その反応は式(13)に帰属される。

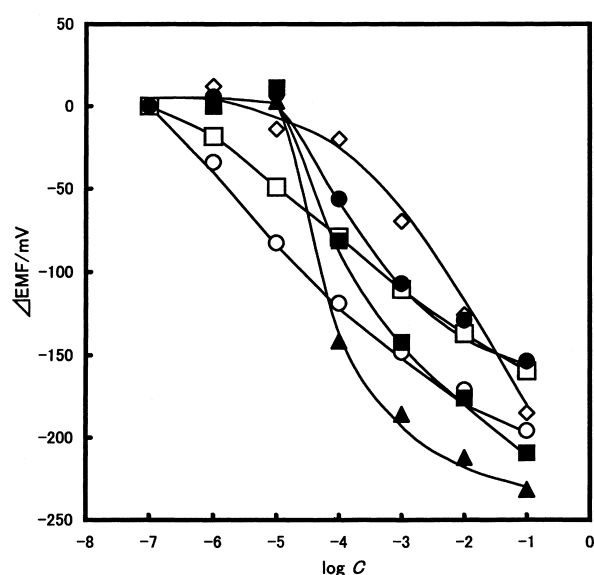
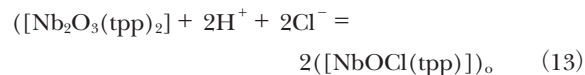


Fig. 12 Potential responses of ISEs using Zr-tpp complexes as carrier to citrate

Carrier: (○) $[\text{Zr}(\text{OH})\text{Cl}(\text{tpp})]$, (□) $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{tpp})]$, (◇) $[\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{tpp})]$, (●) $[\text{Zr}_2(\text{OH})_3(\text{tpp})_2], \text{TPB}$, (■) $[\text{Zr}_2(\text{OH})_3(\text{tpp})_2], \text{ClO}_4$, (▲) $[\text{Zr}_2(\text{OH})_3(\text{tpp})_2], \text{Cl}$. pH 3.0



イオン選択電極のキャリアーとしては、陽イオン性二量体がイオン交換的な選択性を示すのに対して、中性二量体はほとんど応答を示さなかった。また、中性単量体では加水分解のために電位のドリフトが顕著であり、いずれも適さなかった。

しかしながら、中性二量体を有機溶媒に溶解し、ホスゲンと反応させると、次式に従って HCl との反応と同様のスペクトル変化が観測された。

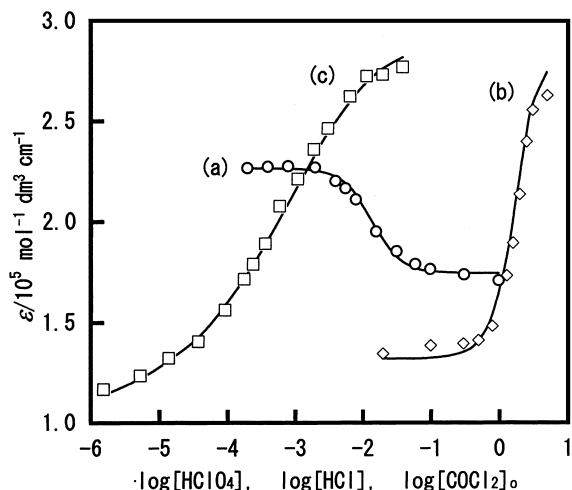
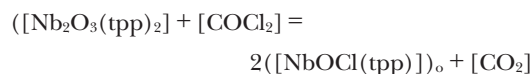


Fig. 13 Changes in molar absorptivity on reactions of $[\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{tpp})_2]$ with HClO_4 (a), HCl (b), and COCl_2 (c)

$C_{\text{Nb}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; Reaction medium: (a, b) chlorobenzene/water, (c) toluene-chloroform (9 : 1); $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: (a) 418, (b, c) 424. Solid curves were calculated using the constants obtained.



この反応は迅速であり、有機溶媒中のホスゲンの定量に用いることができる (Fig. 13). 幾つかのクロロアルカンが明所及び暗所において分解によりホスゲンを生成する過程を本法によって追跡した (Fig. 14). 光によって分解は加速されるが、漸近値は同じであり、クロロフォルム > 四塩化炭素 > 1,2-ジクロロエタン > ジクロロメタン >> クロロベンゼンの順であった。

4 その他の高酸化数金属錯体

4.1 ジルコニウム(IV)-ドデシルイミノ二酢酸錯体

ポルフィリンと同様に2の電荷を供給し、かつ親油性を有する配位子としてドデシルイミノ二酢酸 (H_2dida) を合成し、そのジルコニウム錯体 $[\text{ZrCl}_2(\text{dida})]$ の性能を評価した⁵⁶. ポルフィリン錯体で得られた知見を考慮すると、この錯体も試料溶液との接触によって加水分解され、 $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{dida})]$ あるいはこれが多量化したものに変わっていると考えられる。

ClO_4^- や SCN^- にはわずかな電位応答 (15 mV/decade) を示すのに対して、比較的高濃度のサリチル酸にはかなりの応答 (43 mV/decade) を示し、錯形成の効果が観測された。テトラフェニルホウ酸塩を添加すると検出下限は上昇してしまうが、電位応答勾配は 55 mV/decade と改善された。

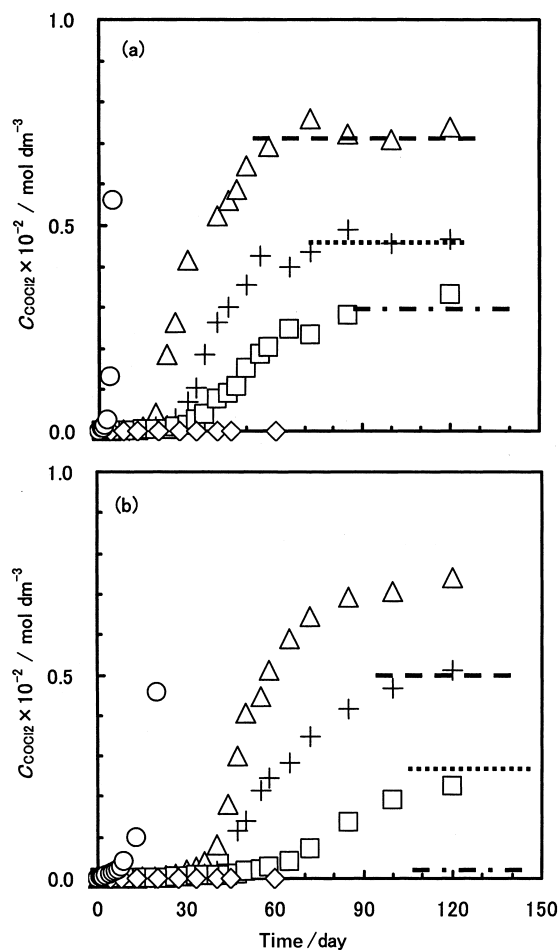


Fig. 14 Time-courses of phosgene formation in chlorinated hydrocarbon in the light (a) and in the dark (b)

Chlorinated hydrocarbon: (O) chloroform, (Δ) carbon tetrachloride, (+) 1,2-dichloroethane, (\square) dichloromethane, (\diamond) chlorobenzene

4.2 ゲルマニウム(IV)-ニトリロトリフェノール錯体

ポルフィリンとは異なり3の電荷を供給する配位子としてニトリロトリフェノール (H_3ntp) を合成し、そのゲルマニウム錯体 $[\text{Ge}_2\text{O}(\text{ntp})_2]$ の性能を評価した⁵⁷. また、脱プロトン化したフェノールの数の効果を明らかにするために、アミノフェノール (Hap) との錯体 $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$ 及びカテコール (H_2cat) との錯体 $[\text{Ge}(\text{cat})_2]$ についても同様に検討した。

$[\text{Ge}(\text{ap})\text{Cl}_2]$ は ClO_4^- や SCN^- に対してわずかな応答を示したが、時間経過とともに応答が劣化した。アミノフェノールの配位が弱く徐々に解離が起こるためと考えられる。一方、 $[\text{Ge}(\text{cat})_2]$ はどのアニオンに対しても応答を示さなかった。配位が強すぎて中心の $\text{Ge}(\text{IV})$ が反応性を失うためと考えられる。

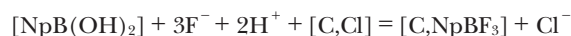
これに対して $[\text{Ge}_2\text{O}(\text{ntp})_2]$ はフッ化物と過塩素酸イオンに対して $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲でかなりの応答

を示した。塩化トリドデシルアンモニウムを 30 mol% 添加すると、すべての陰イオンに対する応答が強まったが、特にフッ化物イオンに対する直線応答範囲が $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ まで改善した。

更に新しい選択性の発現を期待して Ge(IV) 以外の中心金属として Sn(IV) や Ti(IV) の導入を試みたが、キャリアーとして用いるには安定性が不十分ようである。

4.3 1-ナフチルポロン酸

金属イオンではないが、硬い酸として知られるホウ素を有する 1-ナフチルポロン酸 $[\text{NpB}(\text{OH})_2]$ について、キャリアーとしての性能を検討した⁵⁸⁾。添加塩なしでは全く応答が得られないが、塩化トリドデシルメチルアンモニウム (C,Cl) を添加すると、フッ化物イオンに対する選択的な応答が得られた。有機溶媒中での反応の解析を考慮すると、次式に従って応答すると考えられる。



5 おわりに

「水相が強く相間移動が不利とされる陰イオンは硬い塩基であるから、硬いルイス酸をキャリアーに用いれば新しい選択性が創出できるだろう」という単純な考えで研究を開始した。当初は、合成原料に塩化物を用いるので補助配位子としてクロロ基を含む錯体を想定していたが、精製の過程あるいはキャリアーとして使用中に加水分解し、ヒドロキソ型になっている場合が多いことを確認した。その効果は以下のとおりである。

- ① pH 応答が顕著となり、pH の厳密な制御が必要となる。
- ② キャリヤーの反応性が低下するので、選択性の発現には有効であった。
- ③ 塩酸などによるコンディショニングにより製膜した状態でも反応性を回復できることが明らかになった。
- ④ ヒドロキソ基やオキソ基による架橋が起こり陽イオン性の錯体を形成する場合には、イオン交換的な応答機構も寄与するようになる。
- ⑤ 架橋によりサンプルアニオンが複数のルイス酸サイトと相互作用できるような場合には、特異な選択性が発現することもある。

これらの結果により 1 で述べた幾つかの未解明問題について一つの解答を与えることができた。また、その成果として $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{tpp})]$ を用いるクエン酸選択電極を開発した。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 (16550135) の交付を受けて行われたものである。

文 献

- 1) P. D. Beer, P. A. Gale: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 486 (2001).
- 2) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, "Supramolecular Chemistry of Anions", (1997), (Wiley-VCH).
- 3) P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker: *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998).
- 4) H. A. Badr, M. Diaz, M. F. Hawthorne, L. G. Bachas: *Anal. Chem.*, **71**, 1371 (1999).
- 5) K. Perdikaki, I. Tsagkatakis, N. A. Chaniotakis, R. Altmann, K. Jurkschat, G. Reeske: *Anal. Chim. Acta*, **467**, 197 (2002).
- 6) M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruel, I. Yigit, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt: *J. Org. Chem.*, **62**, 9034 (1997).
- 7) S. Nishizawa, Y. Kato, N. Teramae: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9463 (1999).
- 8) K. Fluri, J. Koudelka, W. Simon: *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1012 (1992).
- 9) E. Bakker, E. Malinowska, R. D. Schiller, M. E. Meyerhoff: *Talanta*, **41**, 881 (1994).
- 10) U. Schaller, E. Bakker, U. E. Spichiger, E. Pretsch: *Anal. Chem.*, **66**, 391 (1994).
- 11) E. Bakker, E. Malinowska, R. D. Schiller, M. E. Meyerhoff: *Talanta*, **41**, 881 (1994).
- 12) E. D. Steinle, S. Amemiya, P. Buhlmann, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chem.*, **72**, 5766 (2000).
- 13) E. Malinowska, J. Niedziolka, E. Rozniecka, M. E. Meyerhoff: *J. Electroanal. Chem.*, **514**, 109 (2001).
- 14) E. Malinowska, J. Niedziolka, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chim. Acta*, **432**, 67 (2001).
- 15) W. Zhang, E. Rozniecka, E. Malinowska, P. Parzuchowski, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chem.*, **74**, 4548 (2002).
- 16) Y. Qin, E. Bakker: *Anal. Chem.*, **76**, 4379 (2004).
- 17) T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch: *Anal. Chem.*, **71**, 1204 (1999).
- 18) T. Sokalski, A. Ceresa, M. Fibbioli, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch: *Anal. Chem.*, **71**, 1210 (1999).
- 19) S. Daunert, L. G. Bachas: *Anal. Chem.*, **62**, 1428 (1990).
- 20) Y. Tsujimura, T. Sunagawa, M. Yokoyama, K. Kimura: *Analyst*, **121**, 1705 (1996).
- 21) V. M. Shkinev, B. Ya. Spivakov, G. A. Vorobeva, and Yu. A. Zolotov: *Anal. Chim. Acta*, **167**, 145 (1985).
- 22) S. A. Glazier, M. A. Arnold: *Anal. Chem.*, **63**, 754 (1991).
- 23) A. Yuchi, S. Kani, T. Suzuki, H. Hattori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 971 (2003).
- 24) K. Fluri, J. Koudelka, W. Simon: *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1012 (1992).
- 25) R. L. DeMeullenaere, P. Onsrud, M. A. Arnold: *Electroanalysis*, **5**, 833 (1993).
- 26) 鈴木崇嗣, 後藤康正, 可児真平, 湯地昭夫: 日本分析化学会第 52 年会講演要旨集, p. 82 (2003).
- 27) K. G. Schrantz, L. Nagy, T. Fiore, L. Pellerito, T. Gajda: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 152.
- 28) 後藤康正, 宮崎久美子, 服部寛之, 湯地昭夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 707 (2003).
- 29) P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, C. Caderas, R. Stepanek, B. Krautler: *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1026

- (1984).
- 30) S. Daunert, S. Wallace, A. Florido, L. G. Bachas: *Anal. Chem.*, **63**, 1676 (1991).
- 31) V. K. Gupta, A. K. Jain, L. P. Singh, U. Khurana, P. Kumar: *Anal. Chim. Acta*, **379**, 201 (1999).
- 32) S. Shahrokhian, A. Hamzehloei, M. Bagherzadeh: *Anal. Chem.*, **74**, 3312 (2002).
- 33) Q. Chang, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chim. Acta*, **186**, 81 (1986).
- 34) N. A. Chaniotakis, A. M. Chasser, M. E. Meyerhoff, J. T. Groves: *Anal. Chem.*, **60**, 185 (1988).
- 35) M. Huser, W. E. Morf, K. Fluri, K. Seiler, P. Schulthess, W. Simon: *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1481 (1990).
- 36) H. Suzuki, H. Nakagawa, M. Mifune, Y. Saito: *Anal. Sci.*, **9**, 351 (1993).
- 37) M. K. Amini, S. Shahrokhian, S. Tangestaninejad: *Anal. Chem.*, **71**, 2502 (1999).
- 38) M. K. Amini, S. Shahrokhian, S. Tangestaninejad: *Analyst*, **124**, 1319 (1999).
- 39) X.-B. Zhang, C.-C. Guo, L.-X. Jian, G.-L. Shen, R.-Q. Yu: *Anal. Chim. Acta*, **419**, 227 (2000).
- 40) X.-B. Zhang, C.-C. Guo, L.-X. Jian, G.-L. Shen, R.-Q. Yu: *Analyst*, **125**, 2285 (2000).
- 41) D. Gao, J.-Z. Li, R.-Q. Yu, G.-D. Zheng: *Anal. Chem.*, **66**, 2245 (1994).
- 42) A. Hodinár, A. Jyo: *Chem. Lett.*, **1988**, 993.
- 43) A. Hodinár, A. Jyo: *Anal. Chem.*, **61**, 1169 (1989).
- 44) E. Malinowska, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chim. Acta*, **300**, 33 (1995).
- 45) E. D. Steinle, U. Schaller, M. E. Meyerhoff: *Anal. Sci.*, **14**, 79 (1998).
- 46) S. B. Park, W. Matuszewski, M. E. Meyerhoff, Y. H. Liu, K. M. Kadish: *Electroanalysis*, **3**, 909 (1991).
- 47) X.-B. Zhang, C.-C. Guo, J.-B. Xu, G.-L. Shen, R.-Q. Yu: *Analyst*, **125**, 867 (2000).
- 48) N. A. Chaniotakis, S. B. Park, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chem.*, **61**, 566 (1989).
- 49) I. H. A. Badr, M. E. Meyerhoff, S. S. M. Hassan: *Anal. Chim. Acta*, **321**, 11 (1996).
- 50) H. Abe, E. Kokufuta: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1360 (1990).
- 51) E. Malinowska, L. Gorski, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chim. Acta*, **468**, 133 (2002).
- 52) H. Hattori, S. Komiya, A. Yuchi: *Anal. Sci.*, **17**, 1135 (2001).
- 53) H. Hattori, M. Hoshino, T. Wakii, A. Yuchi: *Anal. Chem.*, **76**, 5056 (2004).
- 54) 後藤康正, 脇井友之, 星野真弓, 服部寛之, 湯地昭夫: 日本分析化学会第53年会講演要旨集, p. 273 (2004).
- 55) H. Hattori, N. Kachikawa, A. Yuchi: *ITE Lett.*, **3**, 696 (2002).
- 56) H. Hattori, M. Hoshino, A. Yuchi: *Anal. Sci.*, **17**, 1217 (2001).
- 57) 宇野弘重, 鈴木崇嗣, 後藤康正, 伊藤慎祐, 安井孝志, 湯地昭夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1035 (2004).
- 58) A. Yuchi, J. Sakurai, A. Tatebe, H. Hattori, H. Wada: *Anal. Chim. Acta*, **387**, 189 (1999).

要 旨

ルイスの酸塩基反応を利用する陰イオン選択電極の中で特に高酸化数の金属イオンを含むものについて、著者のグループの研究を中心に解説した。単純なジアルキルスズ(IV)化合物がリン酸イオンや α -ヒドロキシカルボン酸に対して高い選択性を示すのは、コンディショニング中にこれらのイオンを含む多核の錯体が生成し、その錯体中では陰イオンが二つのSn(IV)と相互作用するとともにアルキル基によって溶媒から効果的に遮蔽されるためであることを明らかにした。これにより自己集合的な反応がイオン選択電極でも高い選択性を誘発する可能性を初めて示した。ジルコニウム(IV)-ポルフィリン錯体のうち、陽イオン性二量体は通常の陰イオンに対してイオン交換による応答を示すのに対して、中性単量体は配位子交換反応による応答を示した。中性単量体のカルボン酸応答は、補助配位子としての塩化物イオンが徐々に水酸化物イオンに置換されることにより弱まるが、塩酸との接触で可逆的に回復する。水酸化物に置換されたキャリアーはクエン酸に対して高い選択性を示した。