

ノ ー ト

陰イオン選択性電極感応膜中における複核ジアルキルスズ(IV)錯体の生成による α -ヒドロキシカルボン酸選択性

鈴木 崇嗣¹, 可児 真平¹, 湯地 昭夫^{®1}

1 緒 言

液膜型イオン選択電極 (ISE) を用いる電位差測定に利用されるキャリアーの開発は、陽イオンについて成熟期にあるのに対して、陰イオンについてはいまだ途上にある¹⁾。従来型と異なるアニオン選択性を発現させる方法の一つとしてルイスの酸塩基相互作用は有効であり、金属ポルフィリン錯体や有機スズ(IV)化合物が広く利用されてきたが^{2)~4)}、未解明の現象も多かった。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感応膜に排除剤として脂溶性陰イオンを添加するとヒドロキソ架橋の陽イオン性二量体が生成し、これが試料イオンによって解裂する際に特異な応答挙動を示すことが明らかにされた⁵⁾⁶⁾。一方、有機スズ(IV)化合物に関しては、結合配位子や添加剤がアニオン応答に対して大きな影響を及ぼすことが明らかにされた^{7)~9)}。また、単純なジアルキルスズ(IV)化合物が示す高いリン酸選択性は¹⁰⁾¹¹⁾、膜中でリン酸イオンを含む三核錯体を生成するためであることが明らかにされている¹²⁾。リン酸イオンを二つ以上のスズ(IV)と相互作用させるためには精密に分子設計したマルチスズ(IV)化合物が必要と考えられてきたが^{13)~17)}、加水分解を伴う錯形成反応によりこのような相互作用が自発的に達成されたことになる。ジアルキルスズ(IV)化合物は α -ヒドロキシカルボン酸に対しても強く応答することが知られているが¹⁸⁾、その理由は明らかでない。本研究では、先にスズ(IV)のルイス酸性を上昇させリン酸イオン応答を増加させるために開発した二臭化ビス(ペンタフルオロベンジル)スズ(IV) $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ ¹⁹⁾ をキャリアーとする液膜型イオン選択電極の一連のカルボン酸に対する電位応答を検討するとともに、電気化学的活性種を同定し、選択性が発現する機構を解明した。

2 実 験

2種類の有機スズ(IV)化合物、 $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ 及び二塩化ビス(*p*-フルオロベンジル)スズ(IV) $[(F-Bz)_2SnCl_2]$

の合成¹⁸⁾¹⁹⁾ 及び ISE による電位差測定⁶⁾¹²⁾ は既報に従った。水溶液中の平衡解析には pH 滴定法を用いた。25℃、イオン強度 $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ の条件下で、ジメチルスズ(IV)イオンとカルボン酸の混合溶液 (物質質量比が 1 : 1 の場合; $C_{Sn} = C_L = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$ (乳酸系), 3 mmol dm^{-3} (その他のカルボン酸)), 物質質量比 1 : 2 の場合; $C_{Sn} = 2, C_L = 4 \text{ mmol dm}^{-3}$) を水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、ジメチルスズ(IV)の加水分解平衡を考慮に入れて¹²⁾、プログラム BEST により解析した²⁰⁾。

3 結果と考察

3.1 $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ を用いる ISE のカルボン酸応答

$[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ をキャリアーとする ISE の pH 3 における一連のカルボン酸に対する電位応答を Fig. 1 に示す。検量線の交差も見られるが、 10^{-3} から $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で電位応答は次の順で増加した (コハク酸<ヒドロアクリル酸<酢酸<グリコール酸~乳酸<リンゴ酸<クエン酸)。酢酸を基準として、その α -位にヒドロキシ基を導入すると (グリコール酸, 乳酸, リンゴ酸及びクエン酸) 応

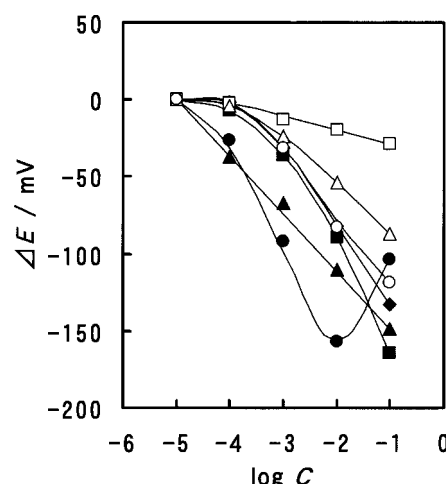


Fig. 1 Potential responses of $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ -based ISE to carboxylates

pH 3; ●: citrate, ▲: malate, ■: lactate, ◆: glycolate, ○: acetate, △: hydroacrylate, □: succinate

¹ 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

答は強くなるのに対して、 β -位へのヒドロキシ基導入（ヒドロアクリル酸）や α -位へのカルボキシ基導入（コハク酸）はむしろ応答を弱めた。 α -ヒドロキシカルボン酸の中ではカルボキシ基の数の多いものがより強く応答した（グリコール酸<リンゴ酸<クエン酸）。これらの結果から $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ の α -ヒドロキシカルボン酸選択性を確認した。

クエン酸に対する検量線は 10^{-4} から 10^{-2} mol dm $^{-3}$ の範囲で直線であり、その応答勾配は -60 mV/decadeであった。 10^{-1} mol dm $^{-3}$ では電位の増加が観測されたが、その理由は不明である。比較のために、以前にクエン酸電極のキャリアーとして提案されている $[(F-Bz)_2SnCl_2]$ の性能を再評価した。pH 7で -19 mV/decadeの応答勾配が観測されたと報告されているが¹⁸⁾、pH 3及び7いずれでも電位応答勾配は -8 mV/decadeであり、 $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ のほうがはるかに大きな応答を示すことが分かった。次の式に基づく他のカルボン酸に対する見掛けの選択係数をTable 1に示す。

$$\log k'_{cit,j} = (\Delta E_j - \Delta E_{cit}) / S_{cit}$$

ここで ΔE_{cit} と ΔE_j はクエン酸及びカルボン酸jの 10^{-2} 及び 10^{-4} mol dm $^{-3}$ 溶液に対する電位差を、 S_{cit} はクエン

Table 1 Apparent potentiometric selectivity coefficients of citrate-ISE based on $[(F_5-Bz)_2SnBr_2]$ and ES values for reactions of Me_2Sn^{2+} with carboxylates

carboxylate	$\log k'_{cit,j}$	ES	
		$C_{Sn} : C_L = 1 : 1$	$C_{Sn} : C_L = 1 : 2$
acetate	-0.64	0.065	0.066
hydroacrylate	-1.24	0.034	0.029
succinate	-1.84	0.034	0.060
glycolate	-0.76	0.361	0.346
lactate	-0.74	0.406	0.323
malate	-0.89	0.323	0.294
citrate	—	0.703	0.135

$$ES = \Sigma |pH_{obsd} - pH_{calc}|$$

Table 2 Equilibrium constants for reaction of dimethyltin(IV) with α -hydroxycarboxylates at 25°C and at 1.0 KNO $_3$

p	q	r	$\log \beta_{pqr}^{(a)}$		Chemical equation	$\log K^{(b)}$	
			glycolate	lactate		glycolate	lactate
0	1	1	3.62	3.64			
1	1	2	10.30	10.70	$SnMe_2^{2+} + 2 Hhc \rightleftharpoons [(SnMe_2)(Hhc)(hc)]^+ + H^+$	3.06	3.42
2	2	2	17.40	17.60	$2 SnMe_2^{2+} + 2 Hhc \rightleftharpoons [(SnMe_2)_2(Hhc)_2]^{4+}$	10.16	10.32
2	0	2	10.80	10.90	$[(SnMe_2)_2(Hhc)_2]^{4+} \rightleftharpoons [(SnMe_2)_2(hc)_2]^{2+} + 2H^+$	6.60	6.70
2	-1	2	7.19	7.44	$[(SnMe_2)_2(hc)_2]^{2+} \rightleftharpoons [(SnMe_2)_2(hc)(H_1hc)]^+ + H^+$	3.61	3.46
2	-2	2	2.07	2.17	$[(SnMe_2)_2(hc)(H_1hc)]^+ \rightleftharpoons [(SnMe_2)_2(H_1hc)_2] + H^+$	5.12	5.27

a) $\beta_{pqr} = [(SnMe_2)_p H_q (hc)_r]^{(2p+q-r)+} / [SnMe_2^{2+}]^p [H^+]^q [hc^-]^r$; b) K : equilibrium constant for the left reaction

酸に対する応答勾配を示す。三つの α -ヒドロキシカルボン酸（グリコール酸、乳酸、リンゴ酸）に対する $k'_{cit,j}$ は他に比べて大きい。無機イオンの中ではチオシアン酸イオン、フッ化物イオン、そして特にリン酸二水素イオンがクエン酸より強く応答した¹⁹⁾。

3・2 膜中での電気化学活性種の同定

ジメチルスズ(IV)イオンと一連のカルボン酸の混合溶液のpH滴定において、それぞれが単独で示す酸塩基平衡以外にプロトンの出入りはないと仮定して算出したpH値(pH_{calc})と実測のpH値(pH_{obsd})との差の絶対値の合計を ES 値としてTable 1に示した。この値の大きさはジメチルスズ(IV)イオンとカルボン酸の間の相互作用の目安となるので、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸及びクエン酸

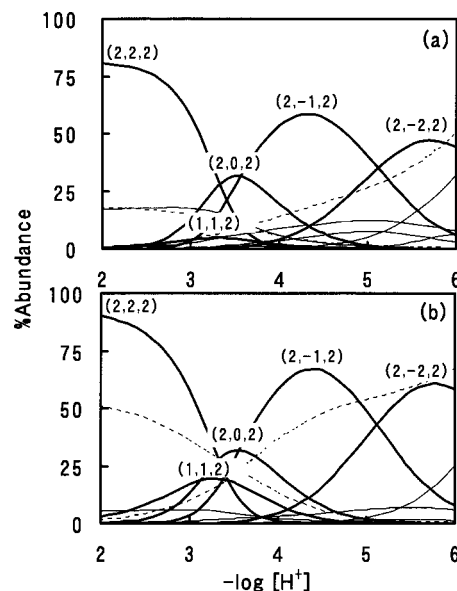


Fig. 2 Distribution of species as a function of $-\log[H^+]$ in the reaction of dimethyltin(IV) with lactate at 25°C and at 1.0 mol dm $^{-3}$ KNO $_3$

Thick curves: dimethyltin(IV) species complexed with carboxylates; Thin curves: species including dimethyltin(IV) and OH $^-$; Broken curves: species including carboxylates and H $^+$; $C_{Sn}/mmol\ dm^{-3}$, $C_L/mmolar\ dm^{-3}$: (a) 3, 3; (b) 2, 4

とは強く反応するのに対して, 酢酸, コハク酸及びヒドロ
 アクリル酸とはあまり反応しないことが分かる. 一般的に
 はキャリアーとの反応性の順は必ずしも応答の強さの順と
 一致しないが, 本系では類縁の有機スズ(IV)錯体との反応
 の選択性が先に述べた $[(F_5Bz)_2SnBr_2]$ をキャリアーとす
 る ISE の応答選択性と一致している.

これらの選択性を発現する電気化学的活性種を明らかに
 するために, ジメチルスズ(IV) イオンとグリコール酸及
 び乳酸 (その中性種を Hhc と表記する) との平衡を詳細
 に解析した. なお, リンゴ酸及びクエン酸との平衡は複雑
 で一義的に解釈することができなかった. pH 2~6 の範
 囲で単核種に加えて一連の複核種が検出された. 得られた
 平衡定数を Table 2 に, グリコール酸との反応系における
 化学種の分布を Fig. 2 に示す. pH 2 のような酸性条件
 下でも Sn(IV) の 80~90% が錯体を形成している. この酸
 性領域で生成する二核種 (2,2,2) は pH の上昇とともに逐
 次にプロトンを解離し (2,0,2), (2,-1,2) 及び (2,-2,2) を
 生ずる. (2,-2,2) は電気的に中性であるため, 乳酸系では
 pH > 4.5 で沈殿を生成した. (2,2,2) 及び (2,0,2) と表さ
 れる化学種の組成はそれぞれ $[(Me_2Sn)_2(Hhc)_2]^{4+}$ 及び
 $[(Me_2Sn)_2(hc)_2]^{2+}$ のように一義的に決定できる. これに対
 して (2,-1,2) 及び (2,-2,2) の組成には, (2,0,2) のどこ
 からプロトンが脱離するかによって二つの可能性がある.
 つまり, Sn(IV) に OH^- が結合する場合には (2,-1,2) は
 $[(Me_2Sn)_2(OH)(hc)_2]^+$, (2,-2,2) は $[(Me_2Sn)_2(OH)_2(hc)_2]$
 となる. 一方, α -ヒドロキシ基からプロトンが解離する (ア
 ルコキシド基を有する種を $H_{-1}hc$ と表記) 場合には, (2,-1,2)
 は $[(Me_2Sn)_2(H_{-1}hc)(hc)]^+$, (2,-2,2) は $[(Me_2Sn)_2(H_{-1}hc)_2]$
 となる.

Gajda-Schranitz らはジエチルスズ(IV) イオンと一連の
 ヒドロキシモノ及びジカルボン酸との錯形成反応の平衡解
 析及び分光学的研究を行った²¹⁾. リンゴ酸との錯形成反応
 に伴い, その CH プロトンが高磁場シフトすることから,
 ヒドロキシ基が金属イオンの助けによってプロトン解離し
 ていることを示した. Grindley らは, ジブチルスズ(IV)
 とプロトン解離したエチレングリコールの錯体がクロロホ
 ルム中で濃度の増加とともにアルコキシド架橋により二量
 体及び更に高次の多量体を生成することを示した²²⁾. 以上
 の知見を考慮に入れると, 本研究での (2,-1,2) 及び (2,-2,2)
 はそれぞれ $[(Me_2Sn)_2(H_{-1}hc)(hc)]^+$ 及び $[(Me_2Sn)_2(H_{-1}hc)_2]$
 と帰属できる. これらの化学種中では, α -ヒドロキシカル
 ボン酸はカルボキシル基とアルコキシド基で一つの
 Sn(IV) に配位すると同時に, アルコキシド基は別の
 Sn(IV) にも配位している. このような多点での相互作用
 が α -ヒドロキシカルボン酸選択性を発現する.

ジアルキルスズ(IV) 化合物がリン酸イオン選択性を発
 現する際には, 部分的に加水分解した三核種が関与し, そ
 の中の二つの Sn(IV) がリン酸イオンと相互作用すること
 で選択性が発現した¹²⁾. ジアルキルスズ(IV) 化合物はこ
 のように試料アニオンと自発的に多様な集合体を形成する
 ことにより選択性を発現すると考えられる.

文 献

- 1) P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker : *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998).
- 2) P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, C. Caderas, R. Stepanek, B. Krautler : *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1026 (1984).
- 3) V. A. Zarinskii, L. K. Shpigun, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov, V. M. Trepalina, Y. A. Zolotov : *Russ. J. Anal. Chem.*, **35**, 1376 (1980).
- 4) V. A. Zarinskii, L. K. Shpigun, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov, Y. A. Zolotov : *Russ. J. Anal. Chem.*, **35**, 1381 (1980).
- 5) L. Gorski, E. Malinowska, P. Parzuchowski, W. Zhang, M. E. Meryerhoff : *Electroanalysis*, **15**, 1229 (2003).
- 6) H. Hattori, M. Hoshino, T. Wakii, A. Yuchi : *Anal. Chem.*, **76**, 5056 (2004).
- 7) T. Moriuchi-Kawakami, H. Aoto, N. Takeda, K. Fujimori, Y. Shibutani : *Anal. Sci.*, **16**, 303 (2000).
- 8) T. Moriuchi-Kawakami, H. Aoto, K. Fujimori, Y. Shibutani : *Chem. Lett.*, **2001**, 298.
- 9) S. Sasaki, S. Ozawa, D. Citterio, K. Yamada, K. Suzuki : *Talanta*, **63**, 131 (2004).
- 10) S. A. Glazier, M. A. Arnold : *Anal. Chem.*, **60**, 2540 (1988).
- 11) S. A. Glazier, M. A. Arnold : *Anal. Chem.*, **63**, 754 (1991).
- 12) A. Yuchi, S. Kani, T. Suzuki, H. Hattori : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 971 (2003).
- 13) U. Wuthier, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, A. K. Beck, D. Seebach, W. Simon : *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1822 (1985).
- 14) N. A. Chaniotakis, K. Jurkschat, A. Ruhlemann : *Anal. Chim. Acta*, **282**, 345 (1993).
- 15) J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis, K. Jurkschat : *Helv. Chim. Acta*, **77**, 2191 (1994).
- 16) D. Liu, W. Chen, R. Yang, G. Shen, R. Yu : *Anal. Chim. Acta*, **338**, 209 (1997).
- 17) J. K. Tsagatakis, N. A. Chaniotakis, R. Altmann, K. Jurkschat, R. Willem, J. C. Martins, Y. Qin, E. Bakker : *Helv. Chim. Acta*, **84**, 1952 (2001).
- 18) R. L. DeMeulenaere, P. Onsrud, M. A. Arnold : *Electroanalysis*, **5**, 833 (1993).
- 19) 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).
- 20) A. E. Martell, R. J. Motekaitis : "Determination and Use of Stability Constants", (1992), (VCH Publishers, New York).
- 21) K. Gajda-Schranitz, L. Nagy, T. Fiore, L. Pellerito, T. Gajda : *Dalton Trans.*, **2002**, 152.
- 22) T. B. Grindley, R. Thangarasa : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1364 (1990).

α -Hydroxycarboxylate Selectivity by Spontaneous Formation of Dimeric Dialkyltin(IV) Complexes in Membrane of Anion-Selective Electrode

Takashi SUZUKI¹, Shinpei KANI¹ and Akio YUCHI¹

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

(Received 21 January 2008, Accepted 21 May 2008)

The liquid-membrane ion-selective electrode based on bis(pentafluorobenzyl)tin(IV) dibromide showed higher selectivities to α -hydroxycarboxylates than to other carboxylates without any hydroxyl group and those with a β -hydroxy group. The calibration curve for citrate was linear over a range of 10^{-4} to 10^{-2} mol dm⁻³ with a potential slope of -60 mV/decade. The equilibrium study on the complexation between dimethyltin(IV) and a series of carboxylates indicates the formation of stable, neutral and dimeric complexes only with α -hydroxycarboxylates, $[(\text{Me}_2\text{Sn})_2(\text{H}_{-1}\text{hc})_2]$ $\{(\text{H}_{-1}\text{hc})^{-2}$: species formed by deprotonation of α -hydroxycarboxylates (hc^-) at α -OH groups}. The corresponding species may be spontaneously formed as electroactive species in the liquid membrane containing bis(pentafluorobenzyl)tin(IV) dibromide and acquire the selectivity to α -hydroxycarboxylates.

Keywords : ion-selective electrode ; organotin(IV) compound ; citrate ; α -hydroxycarboxylate ; electroactive species.