

ノ ー ト

ゲルマニウム(IV) 錯体のアニオノフォアとしての特性

宇野 弘重^{1,2}, 鈴木 崇嗣¹, 後藤 康正¹, 伊藤 慎祐¹,
安井 孝志¹, 湯地 昭夫^{®1}

Performance of germanium(IV) complexes as anionophore

Hiroshige UNO¹, Takashi SUZUKI¹, Yasumasa GOTO¹,
Shinsuke ITOH¹, Takashi YASUI¹ and Akio YUCHI¹

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

(Received 7 May 2004, Accepted 20 July 2004)

A few germanium(IV) complexes were prepared and examined for the anionophore. A nitrilotriphenolato complex ($[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$) with three coordinating phenolates around Ge(IV) showed a sub-Nernstian response (40 mV/decade) to fluoride in the range of $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ as a carrier of ion-selective electrodes (ISEs). The dynamic range was extended to $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ in the presence of cationic additives. Spectroscopic studies on the reaction of this complex with anions in dimethyl sulfoxide demonstrated the reaction stoichiometry of $\text{Ge(IV)} : \text{A}^- = 1 : 1$ and the thermodynamic stability order of $\text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. The reaction selectivity agreed with that of potentiometry with ISEs. A bis(catecholato) complex with four phenolates showed no response to anions, and a bis(aminophenolato) complex with two phenolates was not stable enough in the reaction with anions.

Keywords : ion-selective electrode ; germanium(IV) complex ; ionophore ; anion.

1 緒 言

近年、陰イオンに対する多様なイオノフォア（アニオノフォア）が開発され、イオン選択電極キャリアーとしての性能も検討されるようになってきた^{1)~6)}。著者らは、水和が強く静電的な相互作用では検出が困難とされる陰イオンが、一般に固いリス塩基であることに着目し、固いリス酸を含む化合物のキャリアーとしての性能について検討してきた。その結果、長鎖を有するイミノ二酢酸のジルコニウム(IV) 錯体がフッ化物に選択性を有することを明らかにした⁷⁾。また、チタン(IV) 及びバナジウム(IV) のポリフィリン錯体は陰イオンに対する親和性を示さないのに

対して、ジルコニウム(IV) 及びハフニウム(IV) の錯体はユニークな選択性を有することを明らかにし⁸⁾、クエン酸や酢酸センサーとして提案した⁹⁾。更に、ジアルキルスズ(IV) 化合物が示すリン酸選択性の由来を解明し¹⁰⁾、電子的な置換基効果によりリン酸に対する応答性を向上させた¹¹⁾。このようなリスの酸塩基反応の可能性を更に広げるために、本研究では幾つかのゲルマニウム(IV) 錯体を合成してアニオノフォアとしての性能を検討した。

2 実 験

2・1 ニトリロトリフェノール (NTP, H_3ntp) の合成

文献を参考にして¹²⁾¹³⁾次のように合成した。o-ジクロロベンゼン 25 ml に、o-アニシジン 4.9 g (40 mmol) と o-ヨードアニソール 12.4 g (53 mmol) を溶解し、銅粉末 3.3 g (52 mmol) と炭酸カリウム 13.9 g (101 mmol) を加え、窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流した。不溶物を汜別した

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

² 愛知県立東海南高等学校: 477-0032 愛知県東海市加木屋町杜山 55

後、汙液をカラムクロマトグラフィーにより分離した。濃縮により得られた粗結晶をアセトンから再結晶して、2,2',2''-トリメトキシトリフェニルアミンを得た。収率 47%, 融点 97.1°C [文献値 96°C], ^1H 核磁気共鳴法 (NMR) (CDCl_3): 7.02, ddd; 6.85, dd; 6.82, dd; 6.79, ddd [6.9]; 3.56, s [3.5], 赤外吸収法 (IR) (KBr): 2956, 2844 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1588, 1496 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1298 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1246, 1223 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1176, 1124, 743 ($\nu_{\text{C-H}}$).

得られた 2,2',2''-トリメトキシトリフェニルアミン 2.0 g (6.0 mmol) と真空乾燥したピリジン塩酸塩 2.1 g (18 mmol) を、窒素雰囲気下で 90 分間加熱還流した。放冷後に水を加えて得られた粗生成物をエタノールから再結晶して、ピリジン塩酸塩付加物を得た。これを 1 M 水酸化カリウム水溶液に溶解してヘキサンで洗浄した後、濃塩酸を滴下して結晶化させ、トルエンから再結晶した。収率 15%, ^1H NMR 及び IR スペクトルは文献値と一致した。

2・2 ゲルマニウム(IV)-NTP 錯体の合成

文献を参考に¹⁴⁾次のように合成した。モレキュラーシーブで脱水したトルエン 20 ml に NTP 130 mg (0.44 mmol) を溶解し、塩化ゲルマニウム 116 mg (0.46 mmol) を少量ずつ滴下した。窒素雰囲気下で 15 時間加熱還流し、塩化水素が発生しなくなるのを確認後、室温まで放冷し、汙過した。汙液を蒸発乾固し、1,2-ジクロロエタンに溶解して水溶液で 3 回洗浄した後、蒸発乾固することにより $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ を得た。収率 40%, ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 8.318, dd [8.31]; 7.213, ddd [7.21]; 7.005, dd [6.99]; 6.944, ddd [6.94], 二次イオン質量分析法 (SIMS): 744.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2・3 その他のゲルマニウム(IV) 錯体の合成

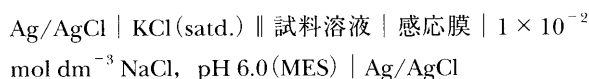
カテコール錯体は¹⁵⁾文献を参考にして次のように合成した。モレキュラーシーブで脱水したベンゼン 120 ml にカテコール 1.1 g (H_2cat , 10 mmol) 及びトリエチルアミン 2.0 g (20 mmol) を溶解し、塩化ゲルマニウム 0.97 g (5 mmol) を少量ずつ滴下した。2 時間加熱還流し、放冷後、汙過した。汙液を濃縮後、メタノール 10 ml を加えて結晶化させ、得られた沈殿をメタノールで洗浄した。IR: 1250, 1197 (Ge-OPh), 670 (Ge-OCH_3). $[\text{Ge}(\text{cat})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$: 収率 31%.

同様に、テトラヒドロフラン (THF) 中におけるミノフェノール (Hap) との反応により合成した。対応するスズ(IV) 錯体との類似から¹⁶⁾, $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$ を収率 45% で得たと判断した。これに対して、サリチル酸との反応では錯体は得られなかった。

2・4 電極の作製と電位差測定

キャリアー、膜溶媒、ポリ塩化ビニル (PVC) (4, 65, 131 mg) を THF 5 ml に溶解し、直径 3.6 cm のシャーレ上に展開して徐々に THF を蒸発させることにより、感応膜を調製した。この感応膜を切り取り、PVC 製電極チューブの底面にはり付け、膜電極とした。

25°C の恒温水を循環した容器に試料溶液を取り、イオン選択電極及び銀/塩化銀電極を浸漬し、電位差計を用いて以下に示す電気化学セルの起電力を測定した。



起電力は電位変化が 0.1 mV/min になった時点の値を記録した。

各アニオンの $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液 (pH 3) を用いる単独溶液法により、式(1)を用いて選択係数 (k_{ij}^{pot}) を算出した。

$$\log k_{ij}^{\text{pot}} = \frac{E_j - E_i}{S_i} - \log \frac{C_j}{C_i} \quad (1)$$

E : 電位, S : 電位勾配, C : アニオン種の濃度, i : 目的アニオン, j : 妨害アニオン。

3 結果と考察

3・1 ゲルマニウム(IV) 錯体の比較

合成した 3 種類のゲルマニウム錯体 ($[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$, $[\text{Ge}(\text{cat})_2]$, $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$) をキャリアーとするイオン選択電極の各種アニオン (ClO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- , Br^- , SCN^- , F^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-}) に対する応答を検討した。 $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ の場合、フッ化物、過塩素酸、硝酸イオンなどに対して優先的に応答した。 $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$ の場合、チアシアン酸及び過塩素酸イオンに対してわずかに応答を示したが、時間の経過とともに応答が縮小した。一方、 $[\text{Ge}(\text{cat})_2]$ の場合には、どのアニオンに対しても全く応答が得られなかった。Ge(IV) に対して高い親和性を有するフェノラト基が 4 個配位した $[\text{Ge}(\text{cat})_2]$ はもはや陰イオンに対する反応性を持たないのに対して、2 個配位した $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$ や 3 個配位した $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ は親和性を示した。また、2 座配位子との錯体 $[\text{Ge}(\text{ap})_2\text{Cl}_2]$ では、錯体から配位子が徐々に解離するために、応答が減少すると考えられる。以下では、解離が起りにくく、かつ陰イオンに対する親和性を保有している $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ をキャリアーとして、フッ化物イオン選択電極としての応答特性を検討することとした。

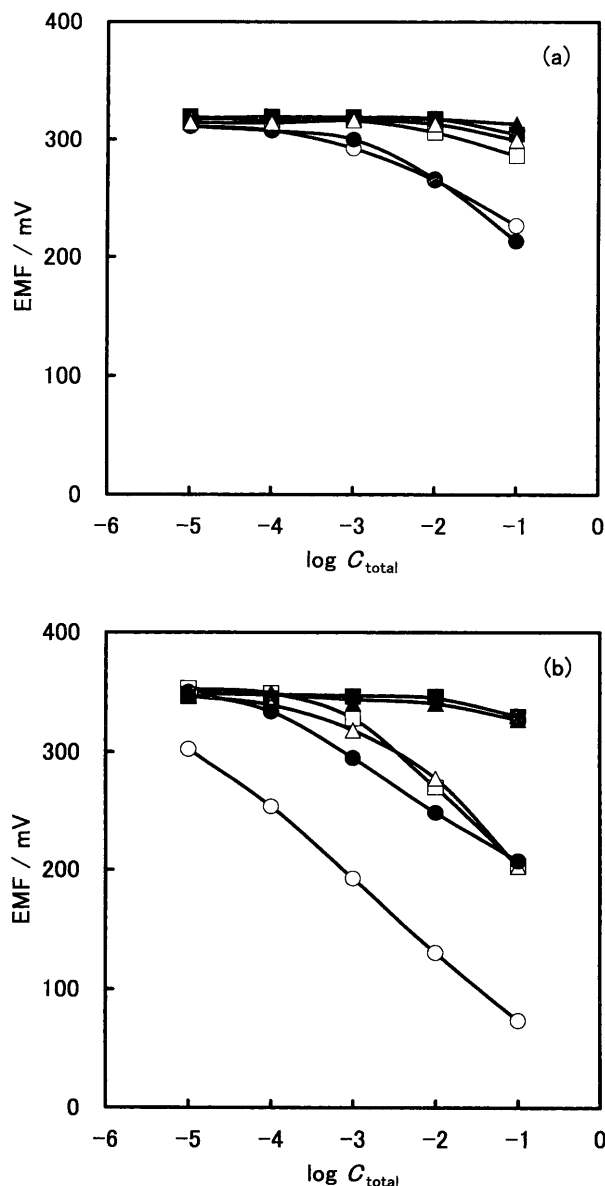


Fig. 1 Potential responses of Ge(IV)-NTP complex to anions

Carrier: (a) [Ge₂(ntp)₂O], (b) [Ge₂(ntp)₂O] + 30 mol% TDDMACI; Anions: (●) F⁻, (○) ClO₄⁻, (△) Br⁻, (□) NO₃⁻, (▲) CH₃COO⁻, (■) H₂PO₄⁻

3.2 pH 及び膜溶媒の影響

フッ化物イオンを含まない一連の溶液について, pH 2~8 の範囲で -38 mV/pH の直線的な応答が観測された. このような挙動は他の高酸化数金属錯体でも観測されており, 水酸化物イオンに応答していると考えられる^{7)~11)}. pH を下げるために用いる酸のアニオンに対する応答が pH 2 以下で見られた.

一方, フッ化物イオン濃度 10⁻² mol dm⁻³ では, pH 1~3 の間ではほぼ一定の電位を示し, pH 2~3 でブランクとの差が最大となった. pH 8 以上ではブランクとの電位差がなくなり, フッ化物イオンによる応答は観測されな

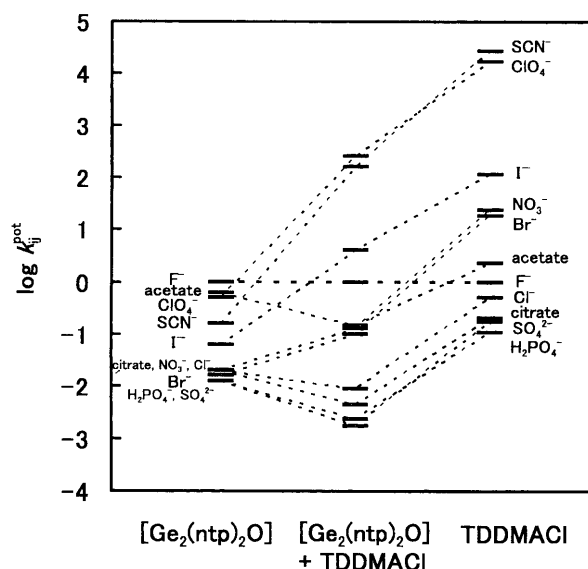


Fig. 2 Selectivity coefficients of [Ge₂(ntp)₂O] used as carrier of ISEs

った. より低濃度のフッ化物イオンを検出・定量するためには, pH を 3 に調整するのが最適であると判断した.

膜溶媒として *o*-NPOE, DOS を用いた電極の pH 3 におけるフッ化物イオンに対する応答挙動について検討した. 電位応答勾配は膜溶媒に著しく依存しており, DOS を用いた場合には, 10⁻³~10⁻¹ mol dm⁻³ の間で弱い応答 (-4.7 mV/decade) を示すのに対し, *o*-NPOE を用いた場合には, 10⁻³~10⁻¹ mol dm⁻³ の間で -43 mV/decade の直線的な応答を示した.

3.3 アニオン応答と選択性

最適条件での各種アニオンに対する応答曲線を Fig. 1 (a) に示す. 上述のフッ化物イオンのほかに, 10⁻³~10⁻¹ mol dm⁻³ の過塩素酸イオンに対して -34 mV/decade の応答を示した. カチオン添加剤として塩化トリドデシルメチルアンモニウム (TDDMACI) をキャリアーに対して 30 mol% となるように加えた膜の応答曲線を Fig. 1(b) に示す. いずれの陰イオンに対する応答も強まったが, 特にフッ化物イオンに対する直線応答範囲は 10⁻⁴~10⁻¹ mol dm⁻³ に拡大した.

総濃度が 10⁻² mol dm⁻³ の一連のアニオン溶液 (pH 3) を用い, 単独溶液法によって選択係数を決定し, Fig. 2 に示す. [Ge₂(ntp)₂O] はフッ化物イオンに対し高い選択性を示すことが分かる.

3.4 有機溶媒中での陰イオンとの反応

ジメチルスルホキシド (DMSO) 中で, 10⁻⁴ mol dm⁻³ の錯体と種々の濃度の陰イオン (A⁻) のテトラブチルア

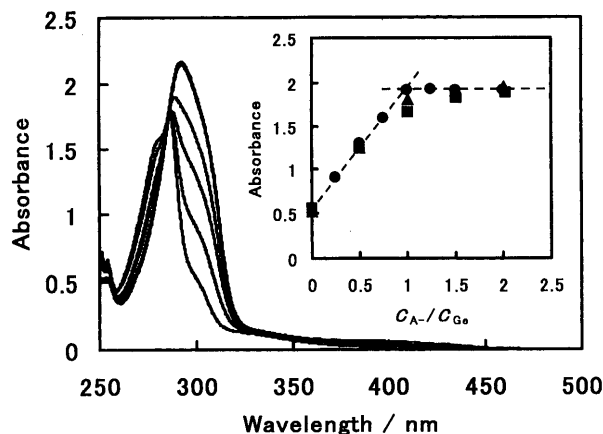
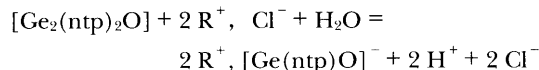


Fig. 3 Variation of UV absorption spectra by the reaction of $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ with fluoride and molar ratio plots with respect to the reactions with several anions in DMSO

$C_{\text{Ge}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda = 300 \text{ nm}$; A^- added as tetrabutylammonium salt: (●) F^- , (▲) CH_3COO^- , (■) H_2PO_4^-

ンモニウム塩を混合し、紫外吸収スペクトルの変化を測定した。287 nm にある極大吸収が F^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- との反応により、それぞれ 292, 295 及び 294 nm にシフトした。300 nm における吸光度と Ge(IV) に対する陰イオンの物質量の比 ($C_{\text{A}^-}/C_{\text{Ge}}$) の関係を Fig. 3 に示す。いずれの場合も、複核の錯体に対して 2 モルの陰イオンが反応しており、オキソ架橋が解裂して 1 : 1 の錯体 $[\text{Ge}(\text{ntp})\text{A}]$ を生成すると考えられる。また、その曲線の形状から、生成する錯体の熱力学的安定性は $\text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ の順であり、イオン選択電極の応答選択性と一致していることから、ルイスの酸塩基反応がイオン選択電極の選択性を支配していることが分かる。

なお、生成する錯体 $[\text{Ge}(\text{ntp})\text{A}]$ は電氣的に中性であるため、3・3 で述べた脂溶性陽イオン (R^+) による応答の強まりの理由は明確でないが、例えば次式で示されるように、膜中でキャリアの組成が変化している可能性が考えられる。



ゲルマニウム(IV) をルイス酸中心とする一連のキャリアの中で $[\text{Ge}_2(\text{ntp})_2\text{O}]$ を用いるイオン選択電極はフッ化物イオンに対する選択性を発現した点で特徴的であったが、固体膜の電極と比較して特に優れている点は見られなかった。

本研究は、平成 15 年度教員派遣研修(理科教育)制度の元で遂行された。独立行政法人教職員研修センターほか関係各位に感謝する。

文 献

- 1) E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch: *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997).
- 2) P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker: *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998).
- 3) J. Janata, M. Josowicz, P. Vanysek, D. M. DeVaney: *Anal. Chem.*, **70**, 179R (1998).
- 4) P. Buhlmann: *Chem. Sens.*, **14**, 93 (1998).
- 5) E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch: *Electroanalysis*, **11**, 915 (1999).
- 6) M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt: *Electroanalysis*, **11**, 1035 (1999).
- 7) H. Hattori, M. Hoshino, A. Yuchi: *Anal. Sci.*, **17**, 1217 (2001).
- 8) H. Hattori, S. Komiya, A. Yuchi: *Anal. Sci.*, **17**, i1353 (2001).
- 9) H. Hattori, M. Hoshino, T. Wakii, A. Yuchi: *Anal. Chem.*, **76**, 5056 (2004).
- 10) A. Yuchi, S. Kani, T. Suzuki, H. Hattori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 971 (2003).
- 11) 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).
- 12) C. L. Frye, G. A. Vincent, G. L. Hauschildt: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2727 (1966).
- 13) C. Soulie, P. Bassoul, J. Simon: *New J. Chem.*, **17**, 787 (1993).
- 14) P. Livant, J. Northcott, T. R. Webb: *J. Organometal. Chem.*, **620**, 133 (2001).
- 15) H.-C. Chiang, S.-F. Hwang, C.-H. Ueng: *Acta Cryst.*, **C52**, 31 (1996).
- 16) D. A. Lewis, D. J. Williams, A. M. Slawin, J. D. Woollins: *Polyhedron*, **15**, 555 (1996).