フタロシアニンコバルト(III) 錯体を化学結合した高分子を感応膜とする非水溶液用フッ化物イオン選択性電極の開発と応用

中村 俊夫[®], 塚 本 互, 伊豆津公佑^{*}

(1990 年 6 月 21 日受理)

フタロシアニンコバルト(III) 錯体のアミノ誘導体を分子量約 20 万のポリアクリルアミドに化学結合して固定した高分子を感応膜素材として、白金又は金円板上に膜形成した電極が、アセトニトリル (AN) 中及びプロピレンカーボネート (PC) 中のフッ化物イオンに対してネルンスト応答することを確認した。又、AN 中及び PC 中のその他の種々陰イオンに対する電極の応答を調べた結果、フッ化物イオンに対してのみ特異的であることを見いだした。更に、このイオン選択性電極を指示電極として、これら溶媒中でフッ化テトラエチルアンモニウム (Et_4NF) を過塩素酸ナトリウムで滴定することにより、主に結晶水として Et_4NF に含まれると思われる水分の定量を行った結果、本実験室で調製したもの、及び市販の製品について、それぞれ $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2.0 \text{H}_2\text{O}$ の結果を得た。更に、得られた滴定曲線を解析し、AN 中及び PC 中におけるフッ化ナトリウムの溶解度積定数の決定を試みた。

1 緒 言

幾つかの型のイオン選択性電極が非水溶液中で分析化学的あるいは物理化学的に利用されてきた。近年、著者らはポリアクリルアミドにポリオキシエチレン誘導体を化学結合した、数種類の機能性高分子を感応膜として非水溶液中で使用できるイオン選択性電極を開発し、その一つをアセトニトリル (AN) 中のマグネシウムあるいはバリウムイオンと他の極性非プロトン溶媒分子との錯形成反応の研究に応用した¹⁾。これまで種々のイオン選択性電極を用いて、非水溶液内における各種イオンの活動度が調べられてきたが、特に非プロトン性溶媒中におけるフッ化物イオンの溶存状態について、イオン選択性電極を用いた研究としては、Coetzee ら²⁾の報告があるほかは見られない。一方、Hodinar ら³⁾はポリ塩化ビニルにテトラフェニルボルフィリンコバルト(III) 錯体を、又、Abe ら⁴⁾はテトラフェニルボルフィリンモリブデン錯体をポリ塩化ビニルにそれぞれ固定した高分子を感応膜として、水溶液中のチオシアン酸イオンあるいは水酸化物イオンなど、種々陰イオンに対するイオン選択性電極を開発し報告した。本研究では、フタロシアニンコバルト(III) 錯体のアミノ誘導体をポリアクリルアミド (PAA) に化学結合して固定した高分子 [PAA-PhCo

(III)] を感応膜とする非水溶液用フッ化物イオン選択性電極の開発を行い、この電極をフッ化テトラエチルアンモニウム (Et_4NF) の含有水分量決定のための滴定に応用した。又、同時に得られた滴定曲線を解析して AN 中及びプロピレンカーボネート (PC) 中のフッ化ナトリウム (NaF) の溶解度積定数を試算した。

2 実 験

2・1 指示電極

ポリアクリルアミドカルボキシルモディファイド (アルドリッチ製 No. 19093-4) とテトラアミノフタロシアニンコバルト (和光純薬工業製 FOM-0554) とをジメチルホルムアミド中で脱水縮合反応させて目的の高分子を得、既報¹⁾に従って白金ディスクあるいは金ディスク上に膜形成した。

2・2 試薬及び装置

フッ化テトラエチルアンモニウムは水酸化テトラエチルアンモニウムとフッ化水素酸とから合成し、高真空下 60°C で乾燥して用いた。又、実験結果を比較するために、フルカファインケミカル製 No. 86615 ($\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$) も用いたが、その場合は特に明記した。又、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Bu_4NBF_4)、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート (Bu_4NPF_6) 及び、チオシアン酸テトラ

^{*} 信州大学理学部化学教室：長野県松本市旭 3-1-1

ブチルアンモニウム (Bu_4NSCN) としてそれぞれフルカファインケミカル製 No. 86896, No. 86879, 及び No. 86886 を, 塩化テトラブチルアンモニウム (Bu_4NCl) 及びヨウ化テトラブチルアンモニウム (Bu_4NI) としてそれぞれシグマ製 T 1013, 及び T 3638 を用いた. 臭化テトラブチルアンモニウム (Bu_4NBr) は常法⁵⁾に従って合成し, 精製して用いた. その他の溶媒, 試薬, 及び使用した装置は既報¹⁾と同じである.

2・3 電位応答

PAA-PhCo(III) 電極を用いて AN 中及び PC 中の種々陰イオンに対する電位応答を調べた. 起電力測定には次のセル I を用いた.

Cell I

ここで, D は AN 又は PC を, R はエチル基又はブチル基を, X は F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , 又は PF_6^- を示す. C は用いた各目的イオンの濃度 (mol dm^{-3}) である. ここで D が PC の場合は, 硝酸銀の代わりに過塩素酸銀を用い, Ag/Ag^+ 参照電極において, 電位安定化のため PC に 2% の AN を加えた. 又目的イオンが PF_6^- の場合には Bu_4NPF_6 の代わりに Bu_4NBF_4 を無関係塩として用いた. 目的イオンの濃度はギルモント製マイクロビュレット (S1100A 又は S1200A) を用いて標準添加法により順次調製し, その起電力を既報¹⁾に従って 0.1 mV まで測定した.

2・4 試薬中の含有水分の定量及びフッ化ナトリウムの AN 中及び PC 中における溶解度積定数の決定

PAA-PhCo(III) 電極を用いて次のセル II に標準添加法により, 高濃度の過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 溶液をマイクロビュレットを用いて順次滴下し, 得られる滴定曲線の終点から Et_4NF 中の含有水分量を決定した.

Cell II

ここで, C について, 及び D が PC の場合についてはセル I の場合と同様である. 又, ここで得られた滴定曲線を解析して, AN 中及び PC 中におけるフッ化ナトリウムの溶解度積定数を決定する試みを行った.

3 結果及び考察

3・1 電位応答

セル I の起電力を測定することにより AN 中の種々陰イオンに対する電位応答を調べた. 得られた結果を Table 1 に, 又, AN 中及び PC 中のフッ化物イオンに対する検量線を Fig. 1 に示す. PAA-PhCo(III) 電極は AN 中及び PC 中のフッ化物イオンに対して $-59.0 \text{ mV}/\log a_{\text{F}^-}$ 及び $-58.7 \text{ mV}/\log a_{\text{F}^-}$ のこう配を示し, この電極のこれら溶媒中のフッ化物イオンに対するネルンスト応答が確かめられた. 応答時間は AN 中で約 3 分, PC 中で約 2 分であった. 一方, フッ化物イオン以

Table 1 The response of the PAA-PhCo (III) electrode to various anions in acetonitrile and propylene carbonate

Ion	AN		PC	
	Slope (mV/log a_{x^-})	Linear range (pa_{x^-})	Slope (mV/log a_{x^-})	Linear range (pa_{x^-})
F^-	-59.0	3.0~5.4	-58.7	3.2~5.3
Cl^-	+14.4	2.8~4.9	—	—
Br^-	+10.7	3.0~5.1	+1.9	2.8~4.9
I^-	+7.5	2.8~4.9	—	—
SCN^-	+21.8	2.1~4.9	—	—
ClO_4^-	+18.4	2.6~5.1	+15.9	3.3~5.1
BF_4^-	+0.4	2.8~4.9	+16.8	2.9~5.1
PF_6^-	+17.8	2.9~4.6	+17.8	2.9~4.6

Fig. 1 Calibration curves for the fluoride ion at PAA-PhCo(III) electrode (25°C)

Line I shows a theoretical slope for univalent anion ($-59.2 \text{ mV}/\log a_{\text{F}^-}$), and curves (a) and (b) obtained in acetonitrile and propylene carbonate, respectively.

外の各陰イオンに対しては, 定常電位は 5 分以内で得られ, Table 1 に示したように, 一定の濃度範囲で各イオンの濃度 (活動度) の対数と電位とは直線関係を示したが, そのこう配は正で, いずれの場合も応答の感度は極めて悪かった. 又, 溶液かき混ぜは電位応答に影響しなかった.

3・2 試薬中の含有水分の定量

セル II において過塩素酸ナトリウムを含む AN 又は PC 溶液を滴下し, 電位変化を測定して終点から Et_4NF 化合物中の水分含有量を決定した. 当実験室で調製した $\text{Et}_4\text{NF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 及び市販の $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について検討した. AN 中及び PC 中で得られた滴定結果の例を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した. 各滴定点におけるその都度の定常電位は 30 秒以内で得られた. この化合物の水分以外の含有不純物は無視できるとして, これらの滴定結果から, それぞれの組成として $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2.0 \text{H}_2\text{O}$ を得た.

3・3 AN 中及び PC 中におけるフッ化ナトリウムの溶解度積定数の決定

3・2 で得た滴定結果の電位から式 (1) を用いて k の値を求め, 当量点の電位 (E_{eq}) から式 (3) により溶解度積定数 (K_{sp}) を決定した. 又, 計算によって得た理論

Fig. 2 Titration curves for the tetraethylammonium fluoride in acetonitrile with sodium perchlorate (25°C)

(○) and (—) show the measured and calculated values, respectively. 10 ml of Et_4NF (3 mg) + 10 mmol dm^{-3} Bu_4NPF_6 -AN solution was titrated with NaClO_4 (50 mmol dm^{-3})

Fig. 3 Titration curves for the tetraethylammonium fluoride in propylene carbonate with sodium perchlorate (25°C)

(○) and (—) show the measured and calculated values, respectively. 10 ml of Et_4NF (2.5 mg) + 10 mmol dm^{-3} Bu_4NPF_6 -PC solution was titrated with NaClO_4 (50 mmol dm^{-3}).

曲線を Fig. 2 及び Fig. 3 に実線で示した. ここで, 当量点前の解析には式 (1) を, 当量点後には式 (2) を用いた.

$$E = k - 59.16 \log a_{\text{F}^-} \quad (1)$$

$$E = k - 59.16 \log(K_{sp}/a_{Na+}) \quad (2)$$

$$pK_{sp} = 2 \times (E_{eq} - k) / 59.16 \quad (3)$$

これらの計算に必要な活量係数はデバイ-ヒュッケルの第二近似式を用いて求めた。その結果、AN 中で $pK_{sp}^{AN}(\text{NaF}) = 9.9$ 及び、PC 中で $pK_{sp}^{PC}(\text{NaF}) = 12.1$ を得た。Coetzee ら²⁾ がフッ化ランタンの固体膜電極が AN 中でネルンスト応答すると仮定して得た結果によれば、 $pK_{sp}^{AN}(\text{NaF}) = 15.4$ であり、本研究の結果とかなりの隔たりがある。フッ化物イオンの水から AN 中への異種溶媒間移行自由エネルギー⁶⁾が 71 kJ mol^{-1} であり、一方、フッ化ナトリウムの水への溶解度が 4.06 g/100 g (水, 20°C) であることから、本実験の結果より小さな溶解度積定数になることも予想される。溶媒中の水分、あるいは滴定の際にセル II に無関係塩として加えてある Bu_4NPF_6 が、この滴定結果に影響を及ぼしていることも考えられる。今後の検討が必要である。

以上の結果からイオン選択性電極は溶液中の化合物の溶解度積定数の決定に利用できるだけでなく、適当な滴定剤がある場合は、化合物中に結晶化されるなどによって含まれる溶媒量の決定にも有用であることが示された。

これまでに開発してきた親水性高分子を感応膜とする非水溶液用のイオン選択性電極の電位応答機構に関しては、それら電極のポルトンメトリー的研究⁷⁾、及び感応膜として用いた高分子に対するイオンの選択的な膜透過現象に対する研究⁸⁾によって、膜内に固定された錯形成剤と試料溶液内の目的イオンとの間の安定な錯形成反応が、それら電位応答の基礎にあることが示された。Table 1 の結果に見られるように、この電極がフッ化物イオンに対してネルンスト応答を示したことから、高分子膜内の PhCo(III) と試料溶液内の F^- とが強く相互作用していることが予想される。一方、ハロゲン化物イオンを含むその他の陰イオンに対しては、こう配が逆でかつネルンスト応答より非常に低い感度の応答を示していることから、高分子に固定された PhCo(III) 錯体は、これらの陰イオンとほとんど相互作用を示さないと考えられる。この電極の電位応答機構を知るために AN 中及び PC 中のこれらの陰イオンと PhCo(III) 錯体との相互作用、特にフッ化物イオンとの特異的相互作用に関する研究が期待される。

終わりに、本研究に当たり財団法人長野県テクノハイランド開発機構より研究費の一部を援助して頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Nakamura, G. A. Rechnitz: *Anal. Chem.*, **57**, 393 (1985); T. Nakamura, K. Ogiwara, K. Izutsu, G. A. Rechnitz: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3409 (1985); T. Nakamura, H. Higuchi, K. Izutsu: *ibid.*, **61**, 1020 (1988); T. Nakamura, H. Higuchi, K. Izutsu: *ibid.*, **62**, 3089 (1989).
- 2) J. F. Coetzee, M. W. Martin: *Anal. Chem.*, **52**, 2412 (1980).
- 3) A. Hodinar, A. Jyo: *Chem. Lett.*, **1988**, 993.
- 4) A. Abe, E. Kokufuta: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1360 (1990).
- 5) 伊豆津公佑: “基礎電気化学測定法”, p. 43 (1981), (電気化学協会).
- 6) Y. Marcus: “*Ion solvation*”, p. 168 (1985), (John Wiley & Sons Ltd., New York).
- 7) T. Nakamura, Y. Nakamura, T. Kojima, K. Izutsu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2615 (1990).
- 8) 中村俊夫: 未発表.

☆

Development and application of the fluoride ion selective electrode based on the polymer modified with phthalocyanine cobalt(III) for use in non-aqueous solutions. Toshio NAKAMURA, Yuzuru TSUKAMOTO and Kosuke IZUTSU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390)

The response of the ion selective electrode, prepared by coating a platinum or gold disk with a membrane of polyacrylamide (PAA) polymer coupled to the tetraaminophthalocyanine cobalt(III) complex, was investigated for several anions in acetonitrile (AN) and propylene carbonate (PC). The anions studied were fluoride, chloride, bromide, iodide, thiocyanate, perchlorate, tetrafluoroborate and hexafluorophosphate. The electrode showed a Nernstian response only to the fluoride ion in AN and PC. The responses to the other anions were very poor. The electrode was used to obtain the water content in the compound of tetraethylammonium fluoride by titrating it with sodium perchlorate in AN and PC. The composition was determined to be $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively, for the compound prepared in the authors' laboratory and that obtained commercially. The titration curves were analyzed to get the solubility products of sodium fluoride in AN and PC.

(Received June 21, 1990)

Keyword phrases

fluoride ion selective electrode; nonaqueous solutions; functional polymer; phthalocyanine cobalt(III).