塩化物イオンや臭化物イオンレセプターとしての多環式大環状アンモニウムイオンによる油水界面促進移動を伴うボルタモグラム

大貫 尚志^a, 伊藤 直仁, 市川 和彦*, 片岡 正光^b

北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻 (〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目)

^a現在: 三菱ガス化学(株) (〒100-8324 東京都千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル)

^b小樽商科大学商学部化学研究室 (〒047-8501 小樽市緑 3 丁目)

Voltammetric Study of the Facilitated Halide-ion Transfer by Macrotricyclic Quaternary Ammonium-ion Across the Oil-water Interface

Hisashi OHNUKI,^a Naohito ITO, Kazuhiko ICHIKAWA,* and Masamitsu KATAOKA^b

^aDivision of Material Science, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University (Sapporo 060-0810, Japan)

^bOtaru University of Commerce (Otaru 047-8501, Japan)

Received September 8, 2000 ; Accepted October 27, 2000

The facilitated transfer of chloride/bromide ion encapsulated into macrotricyclic quaternary ammonium ion NtMQA⁴⁺ (Nt = -CH₂C₁₀H₇) through the water(aq)/nitrobenzene(nb) interface was revealed using cyclic voltammetry. The observed anodic-peak current $i_{p,a}$ between 100 and 400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻ resulted from the transfer of NtMQA⁴⁺ as well as Cl⁻⊂NtMQA⁴⁺ from (aq) to (nb): the cathodic-peak current $i_{p,c}$ was also observed as a result of their transfer from (nb) to (aq). However, benzyl (=Bn) derivative BnMQA⁴⁺ showed no clear anodic peak because of its own less hydrophobicity, compared with NtMQA⁴⁺. The order of I⁻ ≥ Cl⁻ > Br⁻ in the magnitude of the observed $i_{p,a}$ resulted from the order, Cl⁻ > Br⁻ > I⁻, for $i_{p,a}$ controlled by the order, Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, for stability constants of the ion-pair of halide ion with NtMQA⁴⁺ as well as from the order, Cl⁻ ~ Br⁻ < I⁻, for $i_{p,a}$ controlled by the inclusion of each halide ion into NtMQA⁴⁺. The plots of $i_{p,a}$ and $-i_{p,c}$ as a function of log [X⁻] became linear for Cl⁻ and hyperbola for Br⁻ between 10⁻⁶ M and 10⁻³ M X⁻. The chloride-ion transfer across (aq)/(nb) interface may be more selectively facilitated using an advanced NtMQA⁴⁺, the electrolytic cell may be developed for its own application to efficient chloride-ion prove.

Key Words : Macrotricyclic Quaternary Ammonium, Encapsulated Halide-ion, Oil-water Interface, Cyclic Voltammetry, Hydrophobicity

1 緒 言

たがいに混じり合わない2つの電解質溶液界面(以下油水界面と記す)の電気化学的研究は古くから注目されてきた¹⁾. 1980年前後に, 水相と油相との界面におけるイオン輸送に関する研究について著しい進歩がみられた^{2, 3)}. 一般に油水界面の分極性は, イオン選択性電極界面として分析化学に応用されるようになってきた. なぜならば油水界面は, 油相に脂溶性の電気中性分子をそして水相に親水性の電解質を用いると, 界面電位差があまり大きくない範囲で, 分極性界面として挙動する. このような分極性界面の電位領域(分極領域)では, 脂溶性分子に取込まれた親水性のイオンの界面移動が電流として観測され, 電流対電位の曲線などから油水界面におけるイオン移動に関する電気化学的研究が可能となる. 他方, レセプターを介してのイオン選択性電極界面でのイオン輸送のアンペロメトリ的分析法が可能になった. かくして, 油水界面での輸送機構に関する研究は, イオンの溶媒抽出, イオン選択性電極の選択能や電流・電位応答等の

機構, そして生体膜やそのモデル系でのイオン透過現象の理解に重要な知見を与えている. この様にして, 油水界面電気化学からの多くのアプローチが試みられていて, 測定方法として, サイクリックボルタンメトリー⁴⁻⁹⁾, ポーラログラフィー¹⁰⁻¹²⁾, クロノポテンシオメトリー¹³⁾などが用いられている.

イオン選択性電極は, 短時間で目的イオンを定量できることから実用的分析法として重要な位置を占めている. 特に臨床検査において, 血中電解質中のイオン Na⁺, K⁺, Cl⁻などの正確な定量が望まれている. Cl⁻の場合これまでに固体膜型, 液膜型塩化物イオンセンサーの開発が行われてきた. 固体膜型塩化物イオンセンサーの感応膜は塩化銀 (AgCl) または硫化銀 (Ag₂S) を含むハライドイオンに対する選択性の序列は銀イオンとの溶解度積が小さい順序で高くなるので, F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻となる. また, 液膜型塩化物イオンセンサーにおいて脂溶性レセプターである第4級アンモニウム塩のハライドイオンに対する選択性はイオン対形成能や有

Scheme 1

機溶媒への抽出のされやすさによって決定されるのでその序列は上記のものと同一である。そのため、塩化物イオン濃度を定量分析する場合、共存している臭化物イオンの妨害で正確な定量が困難になっている。精度、精度を向上するために、高感度、高選択的な塩化物イオンプローブの開発が望まれている。

われわれは、包接型ハライドイオンレセプターとして脂溶性多環式大環状アンモニウムイオン RMQA⁴⁺ の分子設計・合成を行ってきた。これ等の研究を通して RMQA⁴⁺ は内孔寸法の調整により特定のハライドイオンを選択的に包接することを明らかにしてきた。これまで合成してきた [555]^[14], [566D]^[15], [566]^[16] および [666]^[17,18] RMQA⁴⁺ を Scheme 1 に示す。略号中の数字は三辺からなる面の各辺のメチレン鎖のメチレン数を示す。ただし、[566D] の場合 (555) 及び (566) の 2 種類の面を保有している。ここで、エクソ基 R は水素、メチル、ベンジル、ナフチルである。[566D] RMQA⁴⁺ は Cl⁻, Br⁻ と、[566] RMQA⁴⁺ は Br⁻, [666] RMQA⁴⁺ は I⁻ と選択的に安定な包接錯体を生成することが明らかになった^[15-18]。さらに、油水界面を持つ電気化学セルを用いる方法でなくて、脂質二分子膜による電気化学的膜電流測定によってハライドイオン促進移動について明らかにした。^[18]

本研究では、油水界面型電気化学セルの塩化物イオンセンサーの開発を目指して [566D] RMQA⁴⁺ を用いた。脂溶性を付加させるために、かさ高い疎水基としてベンジル、ナフチルをエクソ基として化学修飾した [566D] BnMQA⁴⁺ および [566D] NtMQA⁴⁺ (Scheme 1) をそれぞれ用いて油水界面を有する電気化学セルを作製し、塩化物イオンや臭化物イオンの定量分析用プローブとしての性能についてサイクリックボルタンメトリーを用いて検討した。

2 実験

2.1 電気化学セル

塩化物イオンプローブを試作するために、レセプター分子として [566D] BnMQA⁴⁺ や [566D] NtMQA⁴⁺ による^[15] 油水界面促進移動を利用した方法を用いた^[19-26]。ただし、塩化物イオン濃度分析測定用の為、電極 Ag/AgCl/Cl⁻ の代りに Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻ を用いた電気化学セルを作成した。

ここで、(aq), (nb) は水相としての電解質および油相とし

てのニトロベンゼンをそれぞれ示す。TBATPB および (TBA)₂SO₄ は、それぞれテトラブチルアンモニウム テトラフェニルホウ酸と硫酸テトラブチルアンモニウムを示す。(nb) 中の RMQA⁴⁺ の濃度は 10 mM で、イオン強度を一定にするための支持電解質 TBATPB の濃度を 0.1 M にした。NaX は NaCl, NaBr および NaI で、それ等の (aq) 中の濃度を 1 μM から 1 mM まで変化させた。TBATPB の調製は既報の方法^[13] に従った。(TBA)₂SO₄ は 10% テトラブチルアンモニウム水酸化物溶液と 0.5 M 硫酸溶液の中和反応により得た。

油水界面でのイオン包接に伴うイオン促進移動によって生じたピーク電流を電気化学セルによって測定可能であることは、1, 2 価の陽イオンに対し、包接型イオノホアとしてクラウンエーテルを用いて実験的に証明されている^[21,24,26]。

2.2 サイクリックボルタンメトリー

ボルタンメトリー測定は 3 電極式ポテンシostat の対極と参照電極を短絡した端子 (re1) と作用電極 (re2) との 2 電極動作で行われた^{9,12)}。初期電位を 100 mV vs. Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻、折り返し電位を 400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻、電位掃引方向をアノード方向にとった。掃引速度は 5, 25, 50 mV s⁻¹ で測定をおこなった。測定を数回繰り返して定常状態になって得られたボルタモグラムは、油相に [566D] RMQA⁴⁺ を含まないときのボルタモグラムを用いて補正された。すべての測定において 2 つの (re1) と (re2) の電極間のセル抵抗による電位差は、ポテンシostat の iR 補償を用いて補正された^[27]。

3 結果と考察

3.1 [566D] NtMQA⁴⁺ 移動のサイクリックボルタモグラム

NtMQA⁴⁺ を用いて油水 (ニトロベンゼン (nb) と水 (aq) との) 界面でのイオン促進移動についてサイクリックボルタンメトリーによって研究した。

油相に 10 mM [566D] NtMQA⁴⁺ を含む場合 (a) と含まない場合 (b) のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。(c) は (a) から (b) を差し引いた正味のイオン移動に対応するボルタモグラムで、以下の解析では (c) に相当するものを用いた。NtMQA⁴⁺ を含まない (b) では、100~400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻ の間でピーク電流は観測されなかった。さらに、油相に NtMQA⁴⁺ を含まない場合に水相に NaCl(Cl⁻) 又は NaBF₄(BF₄⁻) を添加していても、こ

Fig. 1 Cyclic voltammograms of ion-transfer across water/nitrobenzene interface (a) with 10 mM [566D] NtMQA⁴⁺ in (nb), (b) without [566D] NtMQA⁴⁺ and (c) corrected by subtraction of (b) from (a). Sweep rate is equal to 5 mV s⁻¹.

Inclusion process of halide ion X⁻ into NtMQA⁴⁺ in aqueous solution.

Scheme 2

Fig. 2 The effect of concentrations of NaCl in aqueous phase on cyclic voltammograms of ion-transfer for 10 mM NtMQA⁴⁺ in (nb). The other experimental conditions are shown in Fig. 1. The concentrations of NaCl are (a) 0 μM, (b) 1 μM, (c) 10 μM, (d) 10² μM, (e) 5 × 10² μM, (f) 10³ μM.

の電位範囲でピーク電流は観測されなかったので 100~400 mV の間を分極領域とした。NtMQA⁴⁺ 移動に対応するピークは電位掃引速度を 5, 25, 50 mV s⁻¹ に変えても同様に確認された。なお、(nb) 中の TBATPB および (aq) 中の Na₂SO₄ は支持電解質として働き、油相および水相中の NtMQA⁴⁺ の移動は拡散によっておこっていると考えられる。なお、Hg₂SO₄ と (TBA)₂SO₄ (aq) との間の界面は非分極性界面である。

水相の電位を正にとって電位を正に掃引することによって観測されたアノードピーク電流 $i_{p,a}$ は、NtMQA⁴⁺ の水相から油相への移動によって生じた。この場合に電位をかけない定常状態で水側に抽出されていると考えられる (Scheme 2)¹⁸⁾。この際、電気的中性条件を維持するためにカウンターイオンとして、BF₄⁻ に比べて 10 倍大きい濃度の TPB⁻ がより多く水相側に移動していると推測される。高電荷の NtMQA⁴⁺ は、エクソ基としてかさ高いナフチル基を 4 個持っている為に脂溶性、電位の影響下で元の油相に移動するであろう。なお、BF₄⁻ は [566D]NtMQA⁴⁺ に包接されないことは結晶構造決定¹⁵⁾、溶液の ¹⁹F NMR 測定で BF₄⁻ 中の ¹⁹F のケミカルシフトがホスト分子の存在有無に影響を受けなかったことおよび BF₄⁻ の寸法と [566D]NtMQA⁴⁺ の内孔の大

Fig. 3 Plots of anodic-peak current $i_{p,a}$ as a function of $\log [\text{Cl}^-]$ at sweep rates of 5 mV s⁻¹ (■), 25 mV s⁻¹ (▲) and 50 mV s⁻¹ (▼) for 10 mM [566D]NtMQA⁴⁺ in (nb).

Fig. 4 Plots of cathodic-peak current $i_{p,c}$ as a function of $\log [\text{Cl}^-]$ at sweep rates of 5 mV s⁻¹ (■), 25 mV s⁻¹ (▲) and 50 mV s⁻¹ (▼) for 10 mM [566D]NtMQA⁴⁺ in (nb).

きさとの比較によって明らかにされた。脂溶性の当ホスト分子に包接されない状態、すなわち水相ないし溶媒和された状態で BF₄⁻ が油水相間を移動しないことは、[566D]NtMQA⁴⁺ を加えない場合のボルタンメトリー測定でピーク電流が確認されなかったことから明らかにされた。

3.2 ピーク電流のハライドイオン濃度依存性

[566D]NtMQA⁴⁺ 促進移動に伴うピーク電流の、各ハライドイオンの濃度依存性を測定した。例として NaCl を水相に添加した場合のサイクリックボルタモグラムの Fig. 2 に示した。塩化物イオンの濃度 1 μM から 10³ μM の範囲で Cl⁻ の増加にともないアノードピーク電流 $i_{p,a}$ およびカソードピーク電流 $i_{p,c}$ の絶対値の減少が確認された。さらに、臭化物イオン、ヨウ化物イオンに対しても同様な結果を得た。これらの結果より以下のことが明らかになった。(1) Cl⁻ の場合、 $\log [\text{Cl}^-]$ が -6 から -3 までの範囲で $i_{p,a}$ または $-i_{p,c}$ との間で直線関係が成立した (Figs. 3, 4)。(2) Br⁻ の場合は $i_{p,a}$ または $-i_{p,c}$ と $\log [\text{Br}^-]$ との間で双曲線様関係を示した (Figs. 5, 6)。(3) I⁻ の場合、 $\log [\text{I}^-]$ の -6 から -5 の範囲で $i_{p,a}$ や $-i_{p,c}$ の変化が小さく、その後、I⁻ の濃度の増加と共に i_p は減少した (Figs. 7, 8)。(4) Cl⁻, Br⁻, I⁻ に問わず $i_{p,a}$ は $-i_{p,c}$ に比べて大きかった。ピーク電流値は、水相中の NaCl 濃度 10⁻⁶~10⁻³ M にわたって、電位掃引速度の平方根に比例したことから単一の担体の界面移動がみかけ上おこっていて拡散律速であるとみなすことができた。しかしなが

Fig. 5 Plots of anodic-peak current $i_{p,a}$ as a function of $\log [\text{Br}^-]$ for sweep rates of 5 mV s^{-1} (■), 25 mV s^{-1} (▲) and 50 mV s^{-1} (▼) for $10 \text{ mM [566D]NtMQA}^{4+}$ in (nb).

Fig. 6 Plots of cathodic-peak current $i_{p,c}$ as a function of $\log [\text{Br}^-]$ for sweep rates of 5 mV s^{-1} (■), 25 mV s^{-1} (▲) and 50 mV s^{-1} (▼) for $10 \text{ mM [566D] NtMQA}^{4+}$ in (nb).

ら、界面での促進移動を伴うイオンとしては NtMQA^{4+} と塩化物イオンを包接した NtMQA^{4+} 即ち $\text{Cl}^- \text{C NtMQA}^{4+}$ との二種類が存在する (Scheme 2). 2 種類の担体が存在する中で水相中の塩化物イオン濃度の増加と共にピーク電流がなぜ増加しないで減少したのかを明らかにする必要がある。

[566D]RMQA⁴⁺ は水溶液中で塩化物イオンと包接錯体を形成することが可能で、塩化物イオンを包接した分子内構造が単結晶 X 線構造解析によって決定されている¹⁵⁾. このことから、(nb) から (aq) に移動した NtMQA^{4+} が包接錯体を形成し、包接された状態で塩化物イオンや臭化物イオンが油相に移動したと考えられる (Scheme 2). したがって、(aq) での Cl^- 濃度の増大に伴う $i_{p,a}$ の減少は、塩化物イオンが [566D]RMQA⁴⁺ に包接されることによって、正味の電荷数が 4 から 3 に減少した状態での担体輸送から引き起こされたものである。このことは、[666]RMQA⁴⁺ によって促進された二分子膜の膜電流がゲストの $[\text{I}^-]$ の増加と共に減少したことに対応している¹⁸⁾. 水和された又は溶媒和されたハライドイオンの油水界面移動がおこらないことが NtMQA^{4+} を加えない場合のサイクリックボルタモグラムの測定から確認されたので、 $i_{p,a}$ は担体 $\text{NtMQA}^{4+}(\alpha)$ や $\text{Cl}^- \text{C NtMQA}^{4+}(\beta)$ が (aq) から (nb) へ促進移動することにより主に生じたと考えられる。

以上の現象を式化することによって、より深く考察することが可能となる。温度 TK 下で本研究に用いた電気化学セル

Fig. 7 Plots of anodic-peak current $i_{p,a}$ as a function of $\log [\text{I}^-]$ for sweep rates of 5 mV s^{-1} (■), 25 mV s^{-1} (▲) and 50 mV s^{-1} (▼) for $10 \text{ mM [566D]NtMQA}^{4+}$ in (nb).

Fig. 8 Plots of cathodic-peak current $i_{p,c}$ as a function of $\log [\text{I}^-]$ for sweep rates of 5 mV s^{-1} (■), 25 mV s^{-1} (▲) and 50 mV s^{-1} (▼) for $10 \text{ mM [566D]NtMQA}^{4+}$ in (nb).

に電位 V Volt をかけた時に流れた電流 $i_{p,a}$ は (1) 式により表される.^{12, 28)}

$$i_{p,a} = FA \{ Z_{\alpha} k_{aq,\alpha}(T, V) C_{aq,\alpha} + Z_{\beta} k_{aq,\beta}(T, V) C_{aq,\beta} \} \quad (1)$$

ここで担体 α と β の電荷 Z_{α} と Z_{β} はそれぞれ 4 と 3, $C_{aq,i}$ は油相と接触している水相表面 (表面積 A) の担体 i の濃度, そして $k_{aq,i}(T, V)$ は水相から油相への担体 i の促進移動の速度定数である。他方、両者の担体が油相から水相へ促進移動したことによって生じた $i_{p,c}$ は (2) 式で表される。

$$i_{p,c} = -FA \{ Z_{\alpha} k_{nb,\alpha}(T, V) C_{nb,\alpha} + Z_{\beta} k_{nb,\beta}(T, V) C_{nb,\beta} \} \quad (2)$$

ここで $C_{nb,i}$ は水相と接触している油相表面 (表面積 A) の担体 i の濃度, $k_{nb,i}(T, V)$ は油相から水相への担体 i の促進移動の速度定数である。 $i_{p,a}$ が $-i_{p,c}$ に比べて大きいのは (Fig. 2) [566D]NtMQA⁴⁺ や $\text{Cl}^-/\text{Br}^- \text{C [566D]NtMQA}^{4+}$ の脂溶性によるもので、 $k_{aq,i}(T, V)$ が $k_{nb,i}(T, V)$ に比べて大きいことによると考えられる。他方、塩化物・臭化物各イオンの増加に伴い $i_{p,a}$ 及び $-i_{p,c}$ が減少するのは、それらの濃度増加に伴って $C_{aq,\beta}$ や $C_{nb,\beta}$ は増加して $C_{aq,\alpha}$ や $C_{nb,\alpha}$ は減少し、かつ $Z_{\beta}=3$, $Z_{\alpha}=4$ であることによるものと考えら

れる。結果として、 $i_{p,a}$ や $-i_{p,c}$ が $\log[Cl^-]$ との直線関係や $\log[Br^-]$ との双曲線様関係を示した (Figs. 3-6)。しかしながら、式 (1) と (2) は各ピーク電流値と (aq) のハライドイオン濃度の関数を直接与えているものではない^{12,28)}。

水相から油相への促進移動によって生じた $i_{p,a}$ が $\log[X^-]$ = -5 以上の濃度で $I^- \geq Cl^- > Br^-$ の大小関係になるのはなぜか。 $i_{p,a}$ 、 $-i_{p,c}$ のハライドイオン濃度依存性がイオン種によって異なるのはなぜか (Figs. 3-8)。包接されないハライドイオンは、 $NtMQA^{4+}$ とのイオン対形成によって担体としての界面輸送を抑制する効果として働いて $i_{p,a}$ を減少させると考えられる。ハライドイオンが静電的相互作用で $NtMQA^{4+}$ に接近して部分的に囲まれた状態となつて、安定なイオン対形成が ^{35}Cl NMR 測定から明らかにされている。すなわち、縦緩和速度やスペクトルの半値幅の解析から塩化物イオンが包接状態、部分的に水和されたイオン対状態及び水和状態で水溶液中に存在していることがわかった¹⁷⁾。さらに、溶媒効果を考慮していない場合の分子力学計算 (MM2) で確かめられた¹⁶⁾。この効果はかさ高い疎水基 $Nt(-CH_2C_{10}H_7)$ を持つ $NtMQA^{4+}$ と I^- との対の場合に特に期待される。すなわち、 $[566D]NtMQA^{4+}$ は I^- に対しての包接機能を示さないで¹⁵⁻¹⁸⁾ ピーク電流への I^- 添加効果は、部分的にホスト分子にそしていくつかの水分子にそれぞれ囲まれたイオン対形成によるものである。たしかに、イオン対安定度定数 $K_{st, pair}$ の大小はホフマイスター系列と対応した $Cl^- < Br^- < I^-$ の順序になる。油相・水相に存在している他の陰イオン BF_4^- 、 TPB^- 、 SO_4^{2-} はいずれもかさ高いイオンなので、ハライドイオンに比べて $K_{st, pair}$ は極めて小さいと考えられる。ハライドイオン共存下では、これ等のかさ高い陰イオンのイオン対形成によるピーク電流への影響は無視され得ると考えられる。 $K_{st, pair}$ は $Cl^- < Br^- < I^-$ の順に大きくなるのでイオン対形成効果によって $i_{p,a}$ は $Cl^- > Br^- > I^-$ の順序で小さくなる。すなわち、より安定なイオン対は、油相側に移動することができないで界面にとどまってしまうのであろう。しかしながら、ハライドイオンの包接錯体効果によって $i_{p,a}$ は $Cl^- \sim Br^- < I^-$ の大小関係を示すと期待できる。なぜなら包接錯体の安定度定数の大小は $Cl^- \sim Br^- \gg I^-$ である²⁹⁾。よって、観測された $i_{p,a}$ は、 $\log[X^-] = -5$ 以上の濃度で $I^- \geq Cl^- > Br^-$ の大小関係で且つ Cl^- 、 Br^- 、 I^- の間で異なった濃度依存性を示したと考えられる。

(nb) に $[566D]BnMQA^{4+}$ を加えた場合、アノードやカソードピークは、塩化物イオン濃度の増減に対応した系統的な増減を示さなかった。これは、ナフチル基を導入した $NtMQA^{4+}$ よりベンジル基を導入した $BnMQA^{4+}$ の方が脂溶性が低いために、はっきりしたピークが観測されなかった。その傾向は、水相中の Cl^- の濃度を $1 \mu M$ から $1 mM$ まで変化させても同様であった。脂溶性について、 $BnMQA^{4+}$ が $NtMQA^{4+}$ と比べて劣っていることは二分子膜を用いた膜電流の大小の比較からも明らかである¹⁸⁾。

塩化物イオンレセプターのプローブ開発の観点から本研究の成果を検討すると、ナフチル基を導入した $[566D]NtMQA^{4+}$ は塩化物イオンに対して比較的広い濃度範囲 $[Cl^-] = 10^{-6} \sim 10^{-3} M$ で $\log[Cl^-]$ に対して直線的電流応答を見かけ上示した。更に、測定値 $i_{p,a}$ 、 $-i_{p,c}$ が臭化物イオンの場合に比べて $[X^-] = 10^{-5} M$ 以上で塩化物イオンの方が大きい値であった。これまで開発されてきた分析用プローブ

では Cl^- が Br^- によってマスクないしは阻害されるなどの問題点を持っていることを鑑みると、当ホスト分子は塩化物イオン感応物質として有効である。しかしながら、水溶液中の 1H NMR の測定によると、 Cl^- と Br^- の各々の包接型錯体の安定度定数は同じ程度の大きさを示し、両者の共存下で Cl^- の包接を伴う錯形成が Br^- にくらべて有利ということではなかった²⁹⁾。水溶液の場合、 $[566]RMQA^{4+}$ と Br^- との包接型錯体の K_{st} は Cl^- のその 10 倍程度大きくて共存下でも Br^- のみを包接させることができた¹⁶⁾。今後、 Br^- との共存下でも Cl^- のみを包接して錯形成を行うことが可能な $RMQA^{4+}$ をメチレン鎖のメチレン数の調整によって合成することは可能であろう。よって、そのような分子設計にて合成した塩化物イオンレセプター $NtMQA^{4+}$ を用いて、油水界面を保有する本電気化学セルを用いて塩化物イオンレセプターとハライドイオンとの濃度比、電位掃引速度や電極の種類などの測定条件の検討を加えて、塩化物イオン濃度の分析用プローブとして応用展開することを今後計画している。

文 献

- 1) 渡辺 昌, 日化, **92**, 575 (1971).
- 2) J. Koryta, *Electrochim. Acta*, **24**, 293 (1979).
- 3) 千田 貢, 角谷忠昭, 表面, **18**, 535 (1980).
- 4) Z. Samec, D. Homolka, and V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 265 (1982).
- 5) D. Homolka, K. Holub, and V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 29 (1982).
- 6) E. Makrlík, L. Q. Hung, and A. Hofmanová, *Electrochimica Acta*, **28**, 847 (1983).
- 7) E. Wang and Y. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 465 (1986).
- 8) B. Hundhammer, T. Solomon, S. K. Dhawan, T. Zerihun, and M. Tessema, *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 275 (1994).
- 9) 大塚利行, 布 俊晴, 山本行隆, 斉藤篤義, 千田 貢, 分析化学, **38**, 479 (1989).
- 10) Z. Yoshida and H. Freiser, *J. Electroanal. Chem.*, **179**, 31 (1984).
- 11) Z. Samec and P. Papoff, *Anal. Chem.*, **62**, 1010 (1990).
- 12) T. Osakai, T. Kakutani, and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 370, (1984).
- 13) T. Kakutani, T. Osaki, and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 991, (1983).
- 14) M. A. Hossain and K. Ichikawa, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8393 (1994).
- 15) K. Ichikawa and M. A. Hossain, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1721 (1996).
- 16) N. Ito, M. Izumi, K. Ichikawa, and M. Shiro, *Chem. Lett.*, 1001 (1999).
- 17) K. Ichikawa, A. Yamamoto, and M. A. Hossain, *Chem. Lett.*, 2175 (1993).
- 18) K. Ichikawa, M. A. Hossain, T. Tamura, and N. Kamo, *Supramolecular Chem.*, **5**, 219 (1995).
- 19) T. Osakai, T. Kakutani, and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2626 (1985).
- 20) T. Kakutani, Y. Nishiwaki, T. Osakai, and M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 781 (1986).
- 21) 千田 貢, 大塚利行, 角谷忠昭, 垣内 隆, 日化, **7**, 956 (1986).
- 22) T. Osakai, T. Kakutani, Y. Nishiwaki, and M. Senda, *Anal. Sci.*, **3**, 499 (1987).
- 23) T. Osakai, S. Himeno, and A. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1313 (1991).

- 24) T. Kakiuchi and M Senda, *Anal. Sci.*, **7**, 591 (1991).
- 25) T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 191-203 (1993).
- 26) H. Katano and M. Senda, *Anal. Sci.*, **12**, 683 (1996).
- 27) P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (1984).
- 28) O. R. Meirov and R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **136**, 19 (1982).
- 29) N. Ito and K. Ichikawa, unpublished work (2000).