

## 11 イオン電極用試薬

イオノフォアは特定のイオンに対して親和性が高く、その親和性を利用してそのイオンを電気的に測定するための試薬である。電極膜中に混合して使用する。

アニオン排除剤は、陽イオン電極に対して陰イオンの電極への影響を排除するための試薬である。液膜型イオン電極用溶媒はイオノフォアを含むイオン電極膜に混合することで、イオン応答性を向上させるための可塑剤である。

## 11-1 イオノフォア類

Bis(12-crown-4) .....	226
Bis(benzo-15-crown-5) .....	226
Bisthiourea-1 .....	227
C14-K22B5 .....	227
Dibenzyl-14-crown-4 .....	228
HDOPP-Ca .....	228
K22B9 .....	229
K22B1B5 .....	229
TTD-14-crown-4 .....	230
TD19C6 .....	230

## 11-2 アニオン排除剤

TFPB .....	231
------------	-----

## 11-3 液膜型イオン電極用溶媒

DOPP .....	232
NPOE .....	233

イオンを選択的に透過する膜があれば、その膜を隔てて濃淡電池を形成させることができる。一方の濃度が既知であれば、他方の濃度は膜電位測定から求める事ができる。これがイオン電極の原理である。たとえば、フッ化ランタン結晶膜はフッ化物イオンを選択的に透過させ得るので、これを用いるフッ化物イオン電極が考案された。Ag<sub>2</sub>S-AgIなどの難溶性銀塩を膜状に加圧成形したものは、ヨウ化物イオン電極となる。硫化銅を含む膜では銅イオン電極となる。このような固体膜型電極は、ガラス電極と同じような感覚でイオン濃度を簡単に測定できることから、広く利用されるようになった。

水と混じらない溶媒中にカブリコートのような液体イオン交換体を溶解して、対アニオンを取り込ませるとそのアニオンの選択透過性膜となり、各種アニオンのセンサーを作ることができる。過塩素酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオンなどの疎水的アニオンについては実用的な液膜型イオン電極が作成されている。

生体内電解質で重要なNa<sup>+</sup>・K<sup>+</sup>についてはイオノフォアによる膜輸送能に着目した、いわゆるニュートラルキャリア型電極が考えられている。抗生物質のバリノマイシンをイオノフォアに用いるカリウム電極がはじめに考案された。バリノマイシンはK<sup>+</sup>を包み込むような結合サイトを形成し、その内側を向いた酸素原子とのイオン・双極子相互作用で錯形成する。この種の弱い相互作用による錯形成は、空孔へのイオンの適合性(fitness)が安定度を決定する。人工のイオノフォアであるクラウンエーテルもポリオキシエチレン鎖が環状の空孔を形成したもので、その選択性は空孔のサイズによって決まる。すなわち、14-クラウン-4誘導体はLi<sup>+</sup>に、15-クラウン-5誘導体はNa<sup>+</sup>に、そして、18-クラウン-6誘導体はK<sup>+</sup>に適合し

## 参考文献

- 1) H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, "Thallium(I)-selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(crown ethers)s", *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 115, 115.
- 2) 田村裕, 木村恵一, 庄野利之, cis-ビス(クラウンエーテル)を用いるセシウムイオン選択性電極, 日本化学会誌, 1980, 10, 1648.
- 3) H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, "Coated Wire Sodium- and Potassium-Selective Electrodes Based on Bis(Crown Ether)Compounds", *Anal. Chem.*, 1982, 54, 1224.
- 4) R. A. Bartsch, B. P. Czech, S. I. Kang, L. E. Stewart, W. Walkowiak, W. A. Charewicz, G. S. Heo and B. Son, "High Lithium Selectivity in Competitive Alkali-Metal Solvent Extraction by Lipophilic Crown Carboxylic Acids", *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 4997.
- 5) H. Sakamoto, K. Kimura and T. Shono, "Lithium Separation and Enrichment by Proton-Driven Cation Transport through Liquid Membranes of Lipophilic Crown Nitrophenols", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1513.
- 6) 喜納兼勇, "リチウムイオノフォアの開発と応用", ぶんせき, 1987, 642.

た空孔径で、1:1の錯体を形成する。クラウンの空孔径よりもイオン半径の大きなイオンのときは2:1(クラウン環/イオン)のサンドイッチ構造の錯体もできる。木村らは二つのクラウン環が協同してイオンを捉えるようなビスクラウン化合物を合成した。あたかも、キレート試薬が金属を挟み込むように、アルカリ金属イオンを二つのクラウン環で捕捉することができる。人工のイオノフォアを用いるイオン電極は、ビスクラウンの出現によって、はじめて実用の域に到達したといえる。ビスクラウンによる金属イオンの捕捉では、K<sup>+</sup>イオンに対して、15-クラウン-5、Na<sup>+</sup>にたいして12-クラウン-4のように小さい環が利用されている。Li<sup>+</sup>については、むしろ単環錯体のみが生成するように分子設計して、選択性を向上させている。

## イオン電極の選択性

イオン電極の性能は応答範囲の直線性と共存イオンに対する選択係数で表わされる。液膜型イオン電極では通常10<sup>-5</sup> mol/l付近まで、ネルンスト式に従う直線的応答を示す。選択性はイオン電極の電位が次の式に従うことを前提にして求められる。

$$E_M = \text{const.} + (RT/Z_i F) \ln(a_i + K_{ij} a_j^{Z_i/Z_j})$$

ここでa<sub>i</sub>は測定対象イオンi, a<sub>j</sub>は共存する異種イオンjの活量を示す。Z<sub>i</sub>, Z<sub>j</sub>はそれぞれのイオンの価数である。K<sub>ij</sub>は選択係数で異種イオンに対する選択性の程度を示す。K<sub>ij</sub>が10<sup>-3</sup>ということは目的イオンに対して異種イオンjは1,000倍量共存するときに、同程度の電位応答が期待される。K<sub>ij</sub>=1ということは目的イオンと異種イオンが全く区別できないことを意味する。1より大きいときには、むしろ異種イオンに応答しており、妨害が大きいことを意味する。

## 11-1 イオノフォア類

## Bis(12-crown-4)

Bis[(12-crown-4)methyl] 2-dodecyl-2-methylmalonate  
〔CAS No. 80403-59-4〕

	同仁品コード：B021
100 mg	¥ 16,300 343-05021
500 mg	¥ 52,800 349-05023

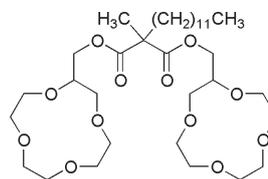
**Protocol:** 「イオン濃度を電極で測りたい」

**規格** (1) 性状：無色～微黄色液体  
(2) 純度 (HPLC)：95.0% 以上  
(3) IR スペクトル：試験適合  
(4) NMR スペクトル：試験適合

**溶解例** 20 mg/100 μl (アセトニトリル)

**取扱注意** 1. 窒素置換

構造式

C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>12</sub>=662.85**性質** ナトリウムイオンセンサー用のニュートラルキャリアである。ナトリウムセンサーとしては NAS<sub>11-18</sub> ガラス電極が高い選択性を示すものとして知られているが、臨床分析に応用する時に生体成分による膜汚染を受けやすいことが欠点と言われる。そこで、実用的なセンサーとして、ニュートラルキャリアを含有するポリマー膜が注目されている。庄野らにより開発された Bis(12-crown-4) は Na<sup>+</sup> 選択性に優れたニュートラルキャリアである。Bis(12-crown-4) を含む NPOE で可塑化した PVC 膜ではカリウムイオンに対して 100 倍、アルカリ土類金属イオンに対して 1000 倍以上の高い選択性を示す。アニオン排除剤として脂溶性の TFPB を併用すると感度の向上が見られる。  
\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) I. Ikeda, T. Katayama, M. Okahara and T. Shono, "Syntheses of Ester-type Bis-12-crown-4 Ethers and Their Complexing Abilities toward Sodium Cation", *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22(37), 3615.
- 2) H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, "Coated Wire Sodium- and Potassium-selective Electrodes Based on Bis(crown ether) Compounds", *Anal. Chem.*, 1982, 54, 1224.
- 3) T. Shono, M. Okahara, I. Ikeda, K. Kimura and H. Tamura, "Sodium-selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(12-crown-4)s", *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 132, 99.
- 4) H. Tamura, K. Kumami, K. Kimura and T. Shono, "Simultaneous Determination of Sodium and Potassium in Human Urine or Serum Using Coated-wire Ion-selective Electrodes Based on Bis(crown ethers)", *Mikrochim. Acta*, 1983, 2, 287.
- 5) H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki, M. Matsuo and T. Shono, "Lipophilic Bis(monoaza crown ether) Derivatives: Synthesis and Cation-complexing Properties", *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4974.
- 6) T. Maruizumi, D. Wegmann, G. Suter, D. Ammann and W. Simon, "Neutral Carrier-based Na<sup>+</sup>-selective Electrode for Application in Blood Serum", *Mikrochim. Acta*, 1986, 1, 331.
- 7) H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki and T. Shono, "Highly Selective Cation Transport Through Membranes Containing Lipophilic Bis(monoaza-crown ether)s", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1987, 1181.
- 8) N. Nakashima, I. Moriguchi, K. Nakano and M. Takagi, "Design of a Novel Bilayer System Responsive to Chemical Signals; Selective Discrimination of Na<sup>+</sup> by a Spectroscopic Method", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 617.
- 9) H. Widmer, S. Poitry and M. Tscapoulos, "The Increase of Oxygen Consumption after a Flash of Light Is Tightly Coupled to Sodium Pumping in the Lateral Ocellus of Barnacle", *J. Gen. Physiol.*, 1990, 96, 83.
- 10) M. Tanaka, H. Mizufune and T. Shono, "Evaluation of Complex Formation of Bis(12-crown-4)s with Sodium Picrate in Solution by <sup>23</sup>Na NMR Spectroscopy", *Chem. Lett.*, 1990, 1419.
- 11) Y. Shibutani, S. Mino, S. S. Long, T. Moriuchi-Kawakami, K. Yakabe and T. Shono, "Chiral Bis(12-crown-4)-based Electrodes for Sodium Ion", *Chem. Lett.*, 1997, 49.

## Bis(benzo-15-crown-5)

Bis[(benzo-15-crown-5)-4-methyl]pimelate  
〔CAS No. 69271-98-3〕

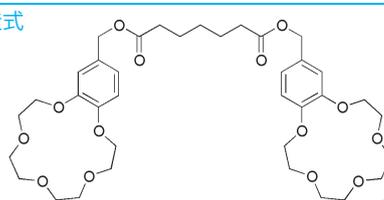
	同仁品コード：B020
100 mg	¥ 15,900 347-04941

**Protocol:** 「イオン濃度を電極で測りたい」

**規格** (1) 性状：白色粉末  
(2) 純度 (HPLC)：98.0% 以上  
(3) テトラヒドロフラン溶状：試験適合  
(4) IR スペクトル：試験適合  
(5) NMR スペクトル：試験適合

**溶解例** 10 mg/ml (アセトニトリル)、  
100 mg/ml (テトラヒドロフラン)、  
75 mg/ml (クロロホルム)

構造式

C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>O<sub>14</sub>=720.80**性質** カリウムイオン、タリウムイオンセンサー用ニュートラルキャリアである。抗生物質のバリノマイシンは K<sup>+</sup> センサー素子として優れていると言われる。庄野らにより開発された Bis(benzo-15-crown-5) は、膜可塑剤の NPOE と併用すればバリノマイシンに匹敵するような性能を示す。また、ビスクラウンを

含む水界面でのイオンの促進移動がサイクリックボルタメトリーにより研究され、イオン電流を測定する新しい分析法も考案されている。Bis(benzo-15-crown-5) はタリウム (I) とも錯形成するので、タリウムセンサー素子としても利用されている。

\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

細胞増殖/毒性
酸化ストレス
分子生物学
細胞内蛍光プローブ
細胞染色
細菌研究用試薬
膜タンパク質
ラベル
化剤
二価性試薬
酸化還元
イオン電極
シンチレーター
生化学用緩衝剤
キレート
比色/金属試薬
水質分析用溶媒
抽出
高純度溶媒
その他
機能性有機材料

## 参考文献

- 1) H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, "Thallium(I)-selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(crown ether)s", *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 115, 115.
- 2) 仁木栄次, "イオン種を識別するイオン選択性電極の原理とその特性", *化学と工業*, 1981, 34, 6.
- 3) K. Toth, E. Lindner, E. Pungor, B. Agai, I. Bitter and L. Toke, "Bis(Crown Ether)s for Potassium Ion-Selective Electrodes", *Anal. Chem. Symp. Ser.*, 1985, 22, 231.
- 4) H. Tsukube, K. Takagi, T. Higashiyama, T. Iwachido and N. Hayama, "Biomimetic Application of Natural Valinomycin and Nonactin lonophores to Artificial Transport of Amino Acid Salts", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 2021.
- 5) 山本行隆, 大塚利行, 千田貢, "アンペロメトリ型イオン選択性電極に基礎をおくカリウム及びナトリウムイオンセンサー", *分析化学*, 1990, 39, 655.
- 6) Y. Yamashoji, M. Tanaka, S. Nagamune, M. Ouchi, T. Hakushi and T. Shono, "Polymer Membrane Thallium(I)-selective Electrodes Based on Dibenzo-crown-6 Ethers", *Anal. Sci.*, 1991, 7, 485.

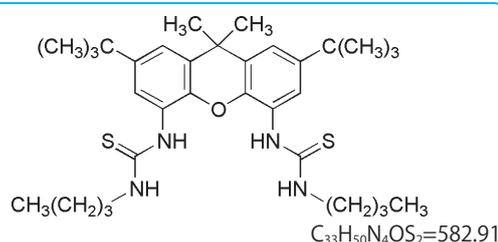
## Bisthiourea-1

同仁品コード: B432  
Request2,7-Di-*tert*-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(*N*-*n*-butylthioureido)xanthene  
〔CAS No. 187404-67-7〕

Protocol: 「イオン濃度を電極で測りたい」

溶解例 50 mg/ml(テトラヒドロフラン)

構造式



性質 塩化物イオン用イオノフォアである。

塩化物イオンの簡便な測定法として、イオン選択性電極を用いる方法が広く用いられている。しかし、従来法による塩化物イオン選択性電極の選択性は Hofmeister 序列によって支配され、脂溶性の高い陰イオンに塩化物イオンの測定値が妨害を受けるといった問題があった。梅澤らは、塩化物イオンの新しいニュートラルキャリア型イオノフォアとして、二つのチオ尿素基を基本骨格に持つ Bisthiourea-1 を開発した。塩化物イオンは水素結合の良い受容体であり、一方配位子となる二つのチオ尿素基の骨格にある合計4つの

NH 基は水素結合供与体として働くことから、水素結合を形成して塩化物イオンと錯体を形成することが可能である。Bisthiourea-1 は塩化物イオンと 1:1 で錯体を形成し、その安定度定数は  $840(\text{mol/l})^{-1}$  (DMSO- $d_6$  中) である。また、塩化物イオン濃度が  $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$  で直線的にネルンスト応答し、測定限界は  $(6.5 \pm 3.0) \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  であることが確認されている。従来型のものよりも、他イオンに対する塩化物イオンの選択性も向上し、測定誤差が少なく、濃度測定の高精度においても信頼性の高いものとなっている。

\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. P. Xiao, P. Buhlmann, S. Nishizawa, S. Amemiya and Y. Umezawa, "A Chloride Ion-Selective Solvent Polymeric Membrane Electrode Based Forming Ionophore", *Anal. Chem.*, 1997, 69(6), 1038.
- 2) P. Buhlmann, S. Nishizawa, K. P. Xiao and Y. Umezawa, "Strong Hydrogen Bond-Mediated Complexation of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  by Neutral Bisthiourea Hosts", *Tetrahedron*, 1997, 53(5), 1647.

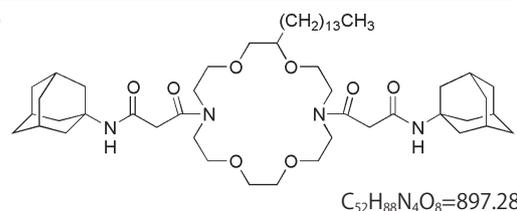
## C14-K22B5

同仁品コード: C391  
Request4,13-Bis[*N*-(1-adamantyl)carbamoylacetyl]-8-tetradecyl-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane

Protocol: 「イオン濃度を電極で測りたい」

取扱注意 1. 保存方法: 冷凍

構造式



性質 マグネシウムイオンセンサー用のニュートラルキャリアである。

マグネシウムイオノフォア、C14-K22B5 は、diaz-18-crown-6 骨格に長鎖アルキル基として tetradecyl 基を導入したもので、そのため分子全体の脂溶性が増大し ( $\log P_{\text{TL}}=10.0$ )、したがって電極膜の耐久性を大幅に向上させることが可能となった。

C14-K22B5 は、これまで開発されたマグネシウムイオノフォアの中で最も高いマグネシウムイオン選択性を示し、電位応答曲線は  $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$  のマグネシウム濃度範囲で良好な直線性を示す。アニオン排除剤である K-TCBP の添加量の最適化を行ったところ、イオノフォアに対して 115 mol% 加えた時に最も良好なマグネシウム選択性を示した。

\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. Suzuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kobayashi, S. Sato, D. Siswanta and H. Hisamoto, "Design and Synthesis of Calcium and Magnesium Ionophores Based on Double-Armed Diazacrown Ether Compounds and Their Application to an Ion-Sensing Component for an Ion-Selective Electrode", *Anal. Chem.*, 1995, 67, 324.
- 2) 小澤寛, 池田貴文, 川崎直哉, 佐々木真一, ダニエルツェテリオ, 山本憲子, 鈴木孝治, 日本化学会第 78 春季年会予稿集, 2000, 1C231.

## Dibenzyl-14-crown-4

6,6-Dibenzyl-1,4,8,11-tetraoxacyclotetradecane  
〔CAS No. 106868-21-7〕

同仁品コード: D043  
50 mg ¥24,800 349-05621

**Protocol:** 「イオン濃度を電極で測りたい」

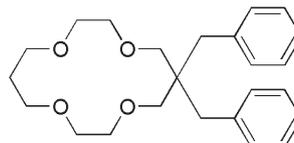
## 規格

- (1) 性状: 白色結晶性粉末
- (2) 純度 (HPLC): 98.0% 以上
- (3) クロロホルム溶状: 試験適合
- (4) 融点: 97 ~ 103°C
- (5) IR スペクトル: 試験適合
- (6) NMR スペクトル: 試験適合

## 溶解例

- 10 mg/ml (アセトニトリル)  
10 mg/ml (クロロホルム)

## 構造式



$C_{24}H_{32}O_4=384.51$

**性質** リチウムイオンセンサー用のニュートラルキャリアである。

クラウン化合物はその空孔径に適合するイオンをその環内に取り込む。リチウムイオン選択性のクラウン化合物としては、空孔径の最も小さい 14-crown-4 が良い。アルカリ金属イオン相互の選択性をみたとき、配位子濃度が高いときには、イオン半径が大きいために環に不適合の  $Na^+$ 、 $K^+$  でも 1:2 のサンドイッチ構造の錯体を形成する。従って、14-crown-4 を用いて液膜型イオン電極としても、選択性は必ずしも高くない。

庄野らは、脂溶性の 14-crown-4 誘導体、6-Dodecyl-6-methyl-14-crown-4 を合成して、そのリチウムイオン

センサーとしての性能を評価した。その  $Na^+$  に対する選択性は高く、 $\log K_{Li,Na}^{pot} = -2.36$  である。このすぐれた選択性となるために、 $Na^+$  の取り込みを阻害することに基づく。更に、嵩だかい置換基を導入してリチウム選択性を向上することが試みられた。その結果、ベンジル基を 2 個導入した 6,6-Dibenzyl-14-crown-4 を合成し、これが現存するリチウムイオノフォアの中で最高の選択性を示すことを明らかにした。

非環状アミドタイプのリチウムイオノフォアと比較して、プロトンの影響が小さいことも利点の一つである。

\*使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. Kimura, H. Oishi, T. Miura and T. Shono, "Lithium Ion Selective Electrodes Based on Crown Ethers for Serum Lithium Assay", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 2331.
- 2) K. Kimura, H. Yano, S. Kitazawa and T. Shono, "Synthesis and Selectivity for Lithium of Lipophilic 14-Crown-4 Derivatives Bearing Bulky Substituents or an Additional Binding Site in the Side Arm", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1986, 1945.
- 3) 坂本英文, 三浦勲, 田中稔, 庄野利之, "脂溶性置換基を持つ 14-クラウン-4 誘導体をイオノフォアとするリチウムイオン選択性電極", 分析化学, 1990, 39, 779.
- 4) 喜納兼勇, "リチウムセンサー", 臨床検査, 1990, 34, 1583.

## HDOPP-Ca

Bis(4-*n*-octylphenyl)phosphate, calcium salt  
〔CAS No. 52813-66-8〕

同仁品コード: H003  
1 g ¥26,200 340-04931

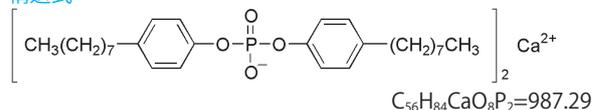
## 規格

- (1) 性状: 白色粉末
- (2) テトラヒドロフラン溶状: 試験適合
- (3) モル吸光係数: 3,600 以上 (270 nm 付近)
- (4) IR スペクトル: 試験適合

## 溶解例

2 mg/10 ml (熱テトラヒドロフラン)

## 構造式



**性質** PVC 膜カルシウムイオン電極用素子である。

ジアルキルリン酸のカルシウム塩を感応素子とする液膜型カルシウムイオン電極は、Ross により考案され広く市販されるようになった。その後、Thomas, Moody らによって固形の PVC 膜型へと発展している。カルシウムイオン

センサーの液状イオン交換体としては、ジオクチルフェニルリン酸カルシウムが優れていると言われている。PVC 膜センサーの可塑剤にはジオクチルフェニルホスホネート (DOPP) が用いられる。

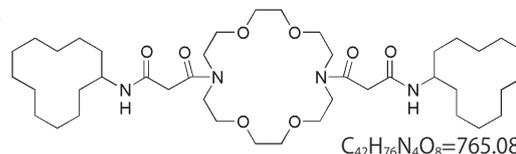
## 参考文献

- 1) J. W. Ross, "Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger", *Science*, 1967, 156, 1378.
- 2) J. Ruzicka, E. H. Hansen and J. Chr. Tjell, "Selectrode - The Universal Ion-selective Electrode Part VI. The Calcium(II) Selectrode Employing a New Ionexchanger in a Nonporous Membrane and a Solid-state Reference System", *Anal. Chim. Acta*, 1973, 67, 155.
- 3) H. M. Brown, J. P. Pemberton and J. D. Owen, "A Calcium-sensitive Microelectrode Suitable for Intracellular Measurement of Calcium(II) Activity", *Anal. Chim. Acta*, 1976, 85, 261.

\*表示している希望納入価格は「本体価格のみ」で消費税等は含まれておりません。社会状況の変動により、予告なしに変更することがありますので、最新の価格は HP にてご確認ください。

細胞増殖/毒性
酸化ストレス
分子生物学
細胞内蛍光プローブ
細胞染色
細菌研究用試薬
膜タンパク質
ラベル化剤
二価性試薬
酸化還元
イオン電極
シンチレーター
生化学用緩衝剤
キレート
比色/金属試薬
水質分析用溶媒抽出
高純度溶媒
その他
機能性有機材料

## K22B9

同仁品コード：K225  
Request4,13-Bis[*N*-(cyclododecyl)carbamoylacetyl]-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane  
〔CAS No. 220935-09-1〕**Protocol:** 「イオン濃度を電極で測りたい」**溶解例** 10 mg/ml(クロロホルム)  
2 mg/ml(熱メチルアルコール)**構造式****性質** マグネシウムイオンセンサー用のニュートラルキャリアである。

マグネシウムイオンはカルシウムイオンと同様に重要な生体成分であり、生体試料中のマグネシウム濃度を、簡便にかつ高感度に測定できるイオン選択性電極が望まれている。しかし、これまで開発されて来たマグネシウムセンサーは、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>選択性が十分でなく、例えば細胞内などのカルシウムイオンの極端に少ない環境の測定に用いられるにすぎない。

鈴木らは、1,10-diaza-18-crown-6 を基本骨格としてそれに2つのジアミドタイプの側鎖を付けた一連の新しいマグネシウムイオノフォアを合成している。その中で、側鎖に2つのアダマンチル基を持つ化合物 (K22B5) は比較

的高いマグネシウムイオン選択性を示すが、脂溶性が低く (logP<sub>ow</sub>=3.4 ± 0.4) 電極膜中での保持能に問題があった。

ここに紹介するマグネシウムイオノフォア K22B9 は両端に cyclododecyl 基を持つ化合物であり、K22B5 と同様に脂溶性に若干の問題があるが、K22B1B5 よりマグネシウム選択性が向上しているものである。

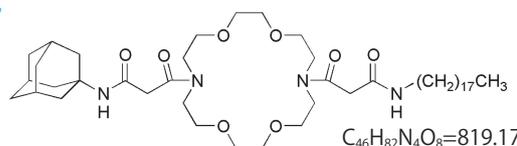
このマグネシウムイオノフォアを含むイオン電極を用い、試料中のカルシウムイオンをマスクして測定する方法、あるいはマグネシウムイオンとカルシウムイオンの総量を測り、カルシウムイオン選択性電極で測定したカルシウムイオン濃度を差し引くなどの方法で試料中のマグネシウム量が測定されている。

\*使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. Suzuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kobayashi, S. Sato, D. Siswanta and H. Hisamoto, "Design and Synthesis of Calcium and Magnesium Ionophores Based on Double-armed Diazacrown Ether Compounds and Their Application to an Ion-sensing Component for an Ion-selective Electrode", *Anal. Chem.*, 1995, 67, 324.

## K22B1B5

同仁品コード：K226  
Request4-[*N*-(1-Adamantyl)carbamoylacetyl]-13-[*N*-(*n*-octadecyl)carbamoylacetyl]-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane  
〔CAS No. 193464-99-2〕**Protocol:** 「イオン濃度を電極で測りたい」**溶解例** 10 mg/ml(テトラヒドロフラン)**構造式****性質** マグネシウムイオンセンサー用のニュートラルキャリアである。

マグネシウムイオンはカルシウムイオンと同様に重要な生体成分であり、生体試料中のマグネシウム濃度を、簡便にかつ高感度に測定できるイオン選択性電極が望まれている。しかし、これまで開発されて来たマグネシウムセンサーは、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>選択性が十分でなく、例えば細胞内などのカルシウムイオンの極端に少ない環境の測定に用いられるにすぎない。

鈴木らは、1,10-diaza-18-crown-6 を基本骨格としてそれに2つのジアミドタイプの側鎖を付けた一連の新しいマグネシウムイオノフォアを合成している。その中で、側鎖に2つのアダマンチル基を持つ化合物 (K22B5) は比較

的高いマグネシウムイオン選択性を示すが、脂溶性が低く (logP<sub>ow</sub>=3.4 ± 0.4) 電極膜中での保持能に問題があった。

ここに紹介するマグネシウムイオノフォア K22B1B5 は、側鎖にアダマンチル基とオクタデシル基を付けた非対称型のものであるが、オクタデシル基の影響で脂溶性が高まり電極膜中での安定性が向上したものである。

このマグネシウムイオノフォアを含むイオン電極を用い、試料中のカルシウムイオンをマスクして測定する方法、あるいはマグネシウムイオンとカルシウムイオンの総量を測り、カルシウムイオン選択性電極で測定したカルシウムイオン濃度を差し引くなどの方法で試料中のマグネシウム量が測定されている。

\*使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. Suzuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, M. Kobayashi, S. Sato, D. Siswanta and H. Hisamoto, "Design and Synthesis of Calcium and Magnesium Ionophores Based on Double-armed Diazacrown Ether Compounds and Their Application to an Ion-sensing Component for an Ion-selective Electrode", *Anal. Chem.*, 1995, 67, 324.
- 2) S. Y. Yun, Y. K. Hong, B. K. Oh, G. S. Cha, H. Nam, S. B. Lee and J. Jin, "Potentiometric Properties of Ion-selective Electrode Membranes Based on Segmented Polyether Urethane Matrices", *Anal. Chem.*, 1997, 69, 868.

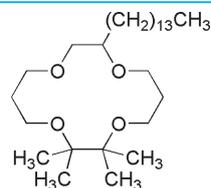
## TTD-14-crown-4

2,2,3,3-Tetramethyl-9-tetradecyl-1,4,8,11-tetraoxacyclotetradecane  
〔CAS No. 151460-00-3〕同仁品コード：T302  
Request

Protocol: 「イオン濃度を電極で測りたい」

溶解例 10 mg/ml(クロロホルム)  
10 mg/ml(テトラヒドロフラン)

構造式

C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>=456.74

性質 リチウムイオンセンサー用ニュートラルキャリアである。

14-crown-4 はリチウムイオンを取り込むクラウン化合物として知られているが、そのままリチウムイオンセンサーの素子として用いても選択性は低い。それはナトリウムイオン、カリウムイオンなどとも 1:2 のサンドイッチ型錯体を形成し、液膜内への取り込みを起こすからである。環を

形成するメチレン基に側鎖を導入し、立体障害により 1:2 錯体の生成を阻止すれば選択性を向上させることができる。鈴木らは、テトラメチル基と脂溶性を高めるためにテトラデシル基を導入した TTD-14-crown-4 を合成し、その優れた性能を明らかにした。

\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

- 1) K. Suzuki, K. Tohda, H. Aruga, M. Matsuzoe, H. Inoue and T. Shirai, "Ion-Selective Electrode Based on Natural Carboxylic Polyether Antibiotics", *Anal. Chem.*, 1988, 60, 1714.
- 2) K. Suzuki, H. Yamada, K. Sato, K. Watanabe, H. Hisamoto, Y. Tobe and K. Kobiro, "Design and Synthesis of Highly Selective Ionophores For Lithium Ion Based on 14-Crown-4 Derivatives for an Ion-Selective Electrode", *Anal. Chem.*, 1993, 65, 3404.

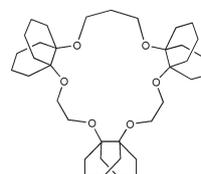
## TD19C6

2,6,13,16,23,26-Hexaoxaheptacyclo[25.4.4.4<sup>7,12</sup>.4<sup>17,22</sup>.0<sup>1,17</sup>.0<sup>7,12</sup>.0<sup>17,22</sup>]tritetracontane  
〔CAS No. 259874-18-5〕同仁品コード：T402  
Request

Protocol: 「イオン濃度を電極で測りたい」

溶解例 1 mg/ml(テトラヒドロフラン)  
10 mg/ml(クロロホルム)

構造式

C<sub>37</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>=602.88

性質 アンモニウムイオンセンサー用ニュートラルキャリアである。

イオン選択性電極に適したアンモニウムイオノフォアは、現在のところ天然物の環状化合物であるノナクチンとその誘導体などが知られているに過ぎない。アンモニウムイオンは単独原子からなるイオンではないが、そのイオン半径はカリウムイオンに近く、従ってアンモニウムイオンとカリウムイオンを区別することは非常に困難である。ノナクチンでさえも NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/K<sup>+</sup> は約 10 でありアンモニウムイオノフォアとして高選択性とは言い難い。慶應義塾大学の鈴木らはベンジルエーテル誘導体を多数合成し、その中で NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 選択性が約 100 とノナクチンの 10 倍に当たるアンモニウムイオン選択性を持つものを見出している。しかしながら、

これらは電極膜内の保持能が低く、電極の寿命が非常に短いことが問題となっている。

鈴木らが新たに開発したアンモニウムイオノフォア、TD19C6 はこれまでのアンモニウムイオノフォア類とは異なりクラウンエーテルを母核に持つ環状化合物である。BBPA を膜溶媒に用い作製した電極のアンモニウムイオン選択性はカリウムに対してはノナクチンと同程度であるが、ナトリウムに対しては 1 桁以上も向上していることがわかった。クラウンエーテルに立体的に嵩高い基をうまく配置することで妨害イオンの影響を抑えた新しいタイプのアンモニウムイオノフォアである。

\* 使用方法はプロトコルをご覧ください。

## 参考文献

最新の情報は web へ [同仁化学 イオン電極用試薬](#) で検索

- 1) K. Suzuki, D. Siswanta, T. Otsuka, T. Amano, T. Ikeda, H. Hisamoto, R. Yoshihara and S. Ohba, "Design and Synthesis of a More Highly Selective Ammonium Ionophore Than Nonactin and Its Application as an Ion-Sensing Component for an Ion-Selective Electrode", *Anal. Chem.*, 2000, 72, 2200.

細胞増殖/毒性
酸化ストレス
分子生物学
細胞内蛍光プローブ
細胞染色
細菌研究用試薬
膜タンパク質ラベル
化学剤
二価性試薬
酸化還元
イオン電極
シンチレーター
生化学用緩衝剤
キレート
比色/金属試薬
水質分析用
溶媒抽出
高純度溶媒
その他
機能性有機材料

## 11-2 アニオン排除剤

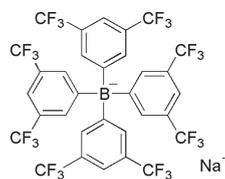
## TFPB

Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, sodium salt  
〔CAS No. 79060-88-1〕

	同仁品コード：T037
100 mg	¥13,000 345-05341
1 g	¥73,200 349-05344

- 規格**
- (1) 性状：白色結晶性粉末
  - (2) 純度（滴定，無水物換算）：99.0% 以上
  - (3) ジエチルエーテル溶状：試験適合
  - (4) 水分：4.5～5.5%
  - (5) IR スペクトル：試験適合
- 溶解例** 400 mg/10 ml（ジエチルエーテル）
- 取扱注意** 1.PRTR 法：第 1 種指定化学物質

## 構造式

C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>24</sub>Na=886.20

**性質** Kobayashi's Reagent。カリボールが酸性側で不安定なのは、側鎖フェニル基のホウ酸 *ipso* 位炭素をプロトンが攻撃し、Zwitter ion 型中間体を経由して分解するためである。小林らは電子吸引性の大きな CF<sub>3</sub> 基をフェニル基に導入して、*ipso* 位炭素の電子密度を減少させれば安定化できることを示した。

CF<sub>3</sub> 基を導入した TFPB はカリボールに比べて極めて安

定であり、0.05 mol/l の硫酸中でも分解しない。これまでアニオンの相間移動触媒として有効なものが少なかつただけにその応用は広い。フリーデル・クラフツ型アルキル化やジアゾ化カップリングの相間移動触媒としての検討がなされている。

また、液膜型イオン電極のアニオン排除剤としても優れた効果を持つことが明らかにされている。

## 参考文献

- 1) H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto and M. Yoshimura, "Tetrakis[3,5-di(F-methyl) phenyl] borate as the First Efficient Negatively Charged Phase Transfer Catalyst. Kinetic Evidences", *Chem. Lett.*, 1981, 579.
- 2) H. Kobayashi, T. Sonoda and H. Iwamoto, "The First Application of Anion-catalyzed Phase-transfer Catalysis to Friedel-Crafts Alkylation", *Chem. Lett.*, 1982, 1185.
- 3) Y. Takahashi, N. Yoneda and H. Nagai, "Facile and Highly Selective Synthesis of 2,2-Dialkyl-1,5-Lactones by the Carboxylation of Primary, Tertiary-1,4-Diols with Formic Acid or Copper(II) Carbonyls in the Presence of Concentrated Sulfuric Acid", *Chem. Lett.*, 1982, 1187.
- 4) H. Iwamoto, M. Yoshimura, T. Sonoda and H. Kobayashi, "Anion-Catalyzed Phase-Transfer Catalysis. I. Application to Diazo-Coupling Reactions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 796.
- 5) H. Iwamoto, T. Sonoda and H. Kobayashi, "Diazotization of Pentafluoroaniline by Means of Anion-Catalyzed Phase Transfer Catalysis in a Hydrophobic Organic Solvent", *J. Fluorine Chem.*, 1984, 24, 535.
- 6) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda and H. Kobayashi, "Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate. Highly Lipophilic Stable Anionic Agent for Solvent-extraction of Cations", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57, 2600.
- 7) Y. Shiraki, K. Onitsuka, K. Takuma, T. Sonoda and H. Kobayashi, "Anion-Catalyzed Phase-Transfer Catalysis. II. Effects of Anionic Tetrakis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borate Catalyst in Phase-Transfer-Catalyzed Sulfonium Ylide Formation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 58, 3041.
- 8) N. Ishibashi, T. Imato, G. H. Zhang, Y. Asano, T. Sonoda and H. Kobayashi, "Vitamin B<sub>12</sub>-Sensitive Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on Hydrophobic Tetraphenylborate Cation Exchangers", *Anal. Sci.*, 1988, 4, 527.
- 9) 市川淳士, 小林宏, 園田高明, "TFPB イオンを用いたアニオン型相間移動触媒反応", *有機合成化学*, 1988, 46, 943.
- 10) G. H. Zhang, T. Imato, Y. Asano, T. Sonoda, H. Kobayashi and N. Ishibashi, "Vitamin B<sub>12</sub>-Sensitive Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on Hydrophobic Tetraphenylborate Derivatives and Their Application", *Anal. Chem.*, 1990, 62, 1644.
- 11) T. Nagamura, Y. Isoda, K. Sakai and T. Ogawa, "Control of Molecular Orientation of 4,4'-Bipyridinium Cation Radicals in Novel Photochromic Monolayer Assemblies", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 703.
- 12) T. Nagamura and Y. Isoda, "Novel Photochromic Polymer Films Containing Ion-pair Charge-transfer Complexes of 4,4'-Bipyridinium Ions for Optical Recording", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 72.
- 13) M. Kira, T. Hino and H. Sakurai, "An NMR Study of the Formation of Silyloxonium Ions by Using Tetrakis[3, 5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Borate as Counteranion", *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6697.
- 14) T. Katsu and K. Watanabe, "イオン電極法による薬・毒物の定量 (Determination of Drug Substances Using Ion-Selective Electrodes)", *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 1996, 42, 453.

最新の情報は web へ  で検索

## 11-3 液膜型イオン電極用溶媒

## DOPP

Di-*n*-octyl phenylphosphonate  
〔CAS No. 1754-47-8〕

同仁品コード：D016

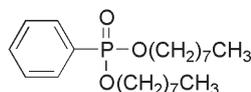
1 g ￥20,400 347-04701

5 g ￥72,100 343-04703

## 規格

- (1) 性状：無色液体
- (2) 純度 (GC)：95.0% 以上
- (3) 屈折率 (25℃)：1.473 ~ 1.477
- (4) 薄層クロマトグラフィー：試験適合
- (5) IR スペクトル：試験適合

## 構造式

C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>O<sub>3</sub>P=382.52

**性質** カルシウム選択性電極について、英国の Thomas, Moody らによってすぐれた研究がなされている。とくにポリ塩化ビニル (PVC) 中にカルシウムイオンのアルキルリン酸塩を保持させた PVC 膜型電極が優れた特性を持つこと

を報告している。その感応膜の性能を左右するものに PVC 膜可塑剤があるが、DOPP は特に優れた可塑剤と言われている。

## 参考文献

最新の情報は webへ  で検索

- 1) G. H. Griffiths, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "An Investigation of the Optimum Composition of Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membranes Used for Selective Calcium-Sensitive Electrodes", *Analyst*, 1972, 97, 420.
- 2) A. J. Freund, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "Studies of Calcium Ion-selective Electrodes in the Presence of Anionic Surfactants", *Analyst*, 1983, 108, 1072.
- 3) S. A. H. Khalil, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "Studies of Calcium Ion-selective Electrodes in the Presence of Biochemical Materials", *Analyst*, 1985, 110, 353.
- 4) V. P. Y. Gadzekpo, G. J. Moody and D. R. Thomas, "Coated-Wire Lithium Ion-Selective Electrodes Based on Polyalkoxylate Complexes", *Analyst*, 1985, 110, 1381.
- 5) K. Hiratani, T. Okada and H. Sugihara, "Di-*n*-Octyl Phenyl Phosphonate: a Plasticizer of Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Electrodes Behaving as a Li<sup>-</sup> Selective Agent", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 2015.
- 6) Sajedah A. H. Khalil, G. J. Moody, J. D. R. Thomas and Jose L. F. C. Lima, "Epoxy-Based All-Solid-State Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Calcium Ion-Selective Microelectrodes", *Analyst*, 1986, 111, 611.
- 7) T. Okada, H. Sugihara and K. Hiratani, "Calcium-Selective Electrodes Based on Noncyclicpolyether Diamides", *Anal. Chim. Acta*, 1986, 186, 307.
- 8) H. Sakamoto, K. Kimura and T. Shono, "Lithium Separation and Enrichment by Proton-Driven Cation Transport through Liquid Membranes of Lipophilic Crown Nitrophenols", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1513.
- 9) K. Hiratani, T. Okada and H. Sugihara, "1, 3-Bis(8-quinolyloxy)propane Derivatives as Neutral Carriers for Lithium Ion Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 767.
- 10) K. Kimura, H. Oishi, T. Miura and T. Shono, "Lithium Ion Selective Electrodes Based on Crown Ethers for Serum Lithium Assay", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 2331.
- 11) T. Okada, K. Hiratani and H. Sugihara, "Use of Lipophilic Additives for the Improvement of the Characteristics of PVC Membrane Lithium-selective Electrodes based on Non-Cyclic Neutral Carriers", *Analyst*, 1987, 112, 587.
- 12) A. M. Y. Jaber, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "Studies on Lead Ion-selective Electrodes Based on Polyalkoxylates", *Analyst*, 1988, 113, 1409.
- 13) F. N. Assubaie, G. J. Moody and D. R. Thomast, "Guanidinium Ion-Selective Electrodes Based on Dibenzo-27-Crown-9 and Tetraphenylborate", *Analyst*, 1988, 113, 61.
- 14) H. Wang, "Properties of DOPP in Plasticized PVC Membranes", *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 382, 165.

細胞
増殖/毒性
酸化
ストレス
分子
生物学
細胞内
蛍光プローブ
細胞
染色
細菌研究用
試薬
膜タン
パク質
ラベル
化剤
二価性
試薬
酸化
還元
イオン
電極
シンチ
レーター
生化学用
緩衝剤
キレート
比色/金属
試薬
水質
分析用
溶媒
抽出
高純度
溶媒
その他
機能性
有機材料

# NPOE

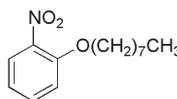
2-Nitrophenyl octyl ether  
〔CAS No. 37682-29-4〕

同仁品コード：N015  
25 g ¥21,300 347-04522

**規格** (1) 性状：淡黄色液体  
(2) 純度 (HPLC)：99.0% 以上  
(3) 吸光度：0.042 以下 (470 nm)  
(4) IR スペクトル：試験適合

**溶解例** 125 mg/ml (アセトニトリル)

**構造式**



C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>=251.32

**性質** 液膜型イオン電極の溶媒として従来ニトロベンゼンが用いられていたが、NPOE は無臭の淡黄色液体で、ニトロベンゼン等よりはるかに使いやすい。

ナトリウムやカリウム等の生体内電解質の測定は、病態の把握のために極めて重要であり、迅速な計測が要求される。そのためセンサーとして、使いやすいイオン電極が普及しつつある。カリウムについては、抗生物質のバリノマイシン

を用いるニュートラルキャリア (NC) 電極が、ナトリウムに対して約 1000 倍の高い選択性を持ち優れている。

庄野らは膜溶媒に 2-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE) を用い、ビスクラウンエーテルを NC とする電極が、バリノマイシン電極に匹敵することを明らかにした。

NPOE の誘電率は 24 であり、イオン対抽出溶媒としての利用も十分考えられる。

## 参考文献

- 1) M. Oehme, M. Kessler and W. Simon, "Neutral Carrier Ca<sup>2+</sup>-microelectrode", *Chimia*, 1976, 30, 204.
- 2) H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, "Effect of Plasticizer on the Selectivity of Potassium-selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(Crown ether)s", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 53, 547.
- 3) H. Tamura, K. Kumami, K. Kimura and T. Shono, "Simultaneous Determination of Sodium and Potassium in Human Urine of Serum Using Coated-wire Ion-selective Electrodes Based on Bis(crown ether)s", *Mikrochim. Acta*, 1983, 2, 287.
- 4) N. Ishibashi, T. Masadome and T. Imato, "Surfactant-selective Electrode Based on Poly(vinyl chloride) Membrane Plasticized with *o*-Nitrophenyl octyl ether", *Anal. Sci.*, 1986, 2, 487.
- 5) E. Metzger, R. Dohner, W. Simon, D. J. Vonderschmitt and K. Gautschi, "Lithium/Sodium Ion Concentration Ratio Measurements in Blood Serum with Lithium and Sodium Ion Selective Liquid Membrane Electrodes", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1600.
- 6) H. Sakamoto, K. Kimura and T. Shono, "Lithium Separation and Enrichment by Proton-Driven Cation Transport through Liquid Membranes of Lipophilic Crown Nitrophenols", *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1513.
- 7) H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki and T. Shono, "Highly Selective Cation Transport Through Membranes Containing Lipophilic Bis(monoaza-crown ether)s", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1987, 1181.
- 8) S. Koizumi, T. Imato and N. Ishibashi, "Anion Selective Electrode for High Performance Liquid Chromatography Detector Based on Oleophilic anion-exchange Resin Membrane", *Anal. Sci.*, 1987, 3, 319.
- 9) 正留隆, 今任稔彦, 石橋信彦, "イオン交換基を含まないポリ塩化ビニル膜型テトラフェニルホウ酸イオン電極の試作とその電位差滴定への応用", *分析化学*, 1987, 36, 508.
- 10) F. N. Assubaie, G. J. Moody and J. D. Thomas, "Guanidinium Ion-selective Electrodes Based on Dibenzo-27-crown-9 and Tetraphenylborate", *Analyst*, 1988, 113, 61.
- 11) M. Sugawara, M. Omoto, H. Yoshida and Y. Umezawa, "Enhancement of Uphill Transport by a Double Carrier Membrane System", *Anal. Chem.*, 1988, 60, 2301.
- 12) S. Kamata, A. Bhale, Y. Fukunaga and H. Murata, "Copper(II)-selective Electrode Using Thiuram Disulfide Neutral Carriers", *Anal. Chem.*, 1988, 60, 2464.
- 13) 澤田恵夫, 大塚利行, 千田真, "*o*-ニトロフェニルエーテル類 / 水界面の分極性とそのイオン移動ポルタンメトリーへの応用", *分析化学*, 1990, 39, 539.
- 14) T. Katsu, K. Yamanaka, S. Hiramaki, T. Tanaka and T. Nagamatsu, "Potentiometric Determination of Alkaline Phosphatase in Blood Serum Using a Hordenine-sensitive Membrane Electrode", *Electroanalysis*, 1996, 8, 1101.
- 15) T. Katsu and K. Watanabe, "イオン電極法による薬・毒物の定量 (Determination of Drug Substances Using Ion-selective Electrodes)", *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 1996, 42, 453.

最新の情報は web へ  で検索