

学位論文題名

Sapphyrin 等の拡張 porphyrin を
感応素子とする液膜化学センサーの研究

学位論文内容の要旨

ガラス電極の膜電位が水素イオンに選択的であるように、電極膜の中にある感応素子と水溶液中の特定のイオンとが膜界面で錯形成することによって、特定のイオンに対して選択的に電位応答を示す。このような性質を持った電極は、優れた感度や選択性、分析の迅速性や簡便性などの特徴を持つため、現在環境や臨床分析への適用、及び計測装置への応用がなされている。イオン選択性電極の性能は、イオンを識別する感応膜の機能に大きく依存するために、優れた感応素子の開発が必要とされる。

金属カチオン選択性電極に用いる感応素子は多数開発されており、理論的な研究も実用的な応用もかなり進んでいる。一方、アニオン選択性電極に関しては感応素子としてイオン交換体が通常用いられる。金属カチオン選択性電極の選択性は金属カチオンと感応素子の錯形成の強さに依存することに対して、アニオン選択性電極の選択性はアニオンゲストの疎水性に依存し、Hofmeister系列と呼ばれる応答序列に従う。そのため、従来のイオン交換体電極とは異なったホスト-ゲスト化学に基づく新しい感応素子の開発が望まれている。

現在、新しい感応素子として、ビタミンB₁₂と金属porphyrinの錯体及び大環状ポリアミンなどを用いたアニオン選択性電極がすでに開発されている。このような電極は従来のイオン交換体を用いた電極で起こる静電相互作用とは異なるので、アニオンゲストに対する選択性はHofmeister序列と異なる。つまり、一点の静電相互作用ではなく、新しい相互作用に基づく応答原理によりアニオン選択性電極であり、現在これらの事に関する開発を行っている。

本論文はsapphyrinを始めとする一連の拡張porphyrinを電極膜の感応素子として用いたアニオン選択性電極の開発に関する研究である。拡張porphyrinはporphyrinよりはピロール環を一つあるいは二つ多く持ち、pHの変化によって最大二つあるいは三つのプロトンを取り込むことができ、アニオンゲストと静電相互作用をする。また、拡張porphyrinは大きな π 電子の環を持っているため、アニオンゲストとの間に静電的あるいは水素結合相互作用をするだけでなく、

さらに π - π 相互作用も持つ。このような二点相互作用を利用したイオン選択性電極はまだ報告されていない。本論文はsapphyrin等の拡張porphyrinを感応素子とする液膜型イオン選択性電極を開発し、さらにIRと ^1H NMR法により静電的或いは水素結合と π - π 相互作用のような2点相互作用の存在を観測した。

拡張porphyrinは脂肪族カルボン酸アニオンゲストとは π - π 相互作用を持たない。しかしながら、芳香族カルボン酸アニオンゲストとは π - π 相互作用をするため、脂肪族と芳香族カルボン酸に対する電位応答の差を示す。ゆえに脂肪族と芳香族カルボン酸を識別することができた。また、芳香族カルボン酸アニオンに対する電位応答の大きさはアニオンゲストとの π - π 相互作用の強さと一致していることが判明した。さらに、ジカルボン酸アニオンの幾何異性体と位置異性体及びクロロ酢酸アニオンの塩素原子の数についても識別できることも見い出された。

拡張porphyrin電極のもう一つの特徴は、芳香族カルボン酸アニオンに対する電位応答における理論値を越えたsuper-Nernstian応答である。sapphyrin電極のsuper-Nernstian的な応答はアニオンゲストが多量に抽出されたためであると本研究による検討から考えられる。

また、テトラクロロフィニルホウ酸カリウム(KTCPB)という脂溶性の塩を添加することにより、sapphyrinがプロトン化しやすくなることも見い出されている。

一方、イオン選択性電極は本来中性分子には応答しないはずである。しかし、拡張porphyrin電極の中でsapphyrin電極のみが電荷中性catechol分子に対して、catecholが解離しないpH範囲で負の電位応答を示した。また、catecholとcatecholの位置異性体の識別ができることも示された。電位応答の発生はsapphyrinとcatecholは解離するプロトンを持ち、電極膜界面で錯形成する際にどちらのプロトンを放出することに起因すると考えられる。

拡張porphyrin電極のもう一つの興味深い点は、pHが高い範囲すなわち感応素子が脱プロトン化された状態で、有機カチオンの四級アンニウムイオンに対して、正の電位応答を示すことである。

以上の事から、本研究で用いた感応素子は、従来使われてきた感応素子であるイオン交換体、ビタミン B_{12} 、金属porphyrin錯体及び大環状ポリアミンとは異なった新しい応答原理を利用する感応素子であることが示された。

本研究の結果は、今後の新しい感応素子の設計に重要な知見を与えるものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	中村	博
副査	教授	喜多	英明
副査	教授	長谷部	清
副査	教授	平尾	健一
副査	教授	梅澤	喜夫 (東京大学)

学位論文題名

Sapphyrin 等の拡張 porphyrin を 感応素子とする液膜化学センサーの研究

申請者はsapphyrinを始めとする一連の拡張porphyrinを電極膜の感応素子として用いたアニオン選択性電極について研究を行った。拡張porphyrinはporphyrinよりピロール環を一つあるいは二つ多く持ち、pHの変化によって最大二つあるいは三つのプロトンを取り込むことができ、アニオンゲストと静電相互作用をする。また、拡張 porphyrin が大きな π 電子の環を持っているために、アニオンゲストとの間に静電的あるいは水素結合相互作用をするだけでなく、さらに π - π 相互作用も持つ。このような二点相互作用を利用したイオン選択性電極はまだ報告されていない。

申請者はsapphyrin等の拡張porphyrinを感応素子とする液膜型イオン選択性電極を開発し、さらにIRと ^1H NMR法により静電的或いは水素結合と π - π 相互作用のような二点相互作用の存在を観測した。

拡張porphyrinは脂肪族カルボン酸アニオンゲストとは π - π 相互作用を持たない。しかしながら、芳香族カルボン酸アニオンゲストとは π - π 相互作用をするため、脂肪族と芳香族カルボン酸に対する電位応答の差を示す。ゆえに脂肪族と芳香族カルボン酸を識別することができた。また、芳香族カルボン酸アニオンに対する電位応答の大きさはアニオンゲストとの π - π 相互作用の強さと一致していることがわかった。さらに、ジカルボン酸アニオンの幾何異性体と位置異性体及びクロロ酢酸アニオンの塩素原子の数についても識別できることも見い出された。

拡張porphyrin電極のもう一つの特徴は、芳香族カルボン酸アニオンに対する電位応答における理論値を越えたsuper-Nernstian応答である。sapphyrin電極のsuper-Nernstian的な応答はアニオンゲストが多量に抽出されたためであると申請者による検討から考えられる。

一方、イオン選択性電極は本来中性分子に応答しないはずである。しかし、拡張porphyrin電極の中でsapphyrin電極のみが電荷中性catechol分子に対して、catecholが解離しないpH範囲で負の電位応答を示した。また、catecholとcatecholの位置異性体の識別ができることも示された。電位応答の発生はsapphyrinとcatecholは解離するプロトンを持っているので、電極膜界面で錯形成する際にどちらのプロトンを放出することに起因すると考えられる。

拡張porphyrin電極のもう一つの面白い点は、pHが高い範囲すなわち感応素子が脱プロトン化された状態で、有機カチオンの四級アンニウムイオンに対して、正の電位応答を示すことである。

申請者が用いた感応素子は、従来使われてきた感応素子であるイオン交換体、ビタミンB₁₂、金属porphyrin錯体及び大環状ポリアミンとは異なった新しい応答原理を利用する感応素子である。

以上のように申請者の研究の結果は、今後の新しい感応素子の設計に重要な知見を与えるものと考えられる。また、参考論文は3編ありいずれも国外の権威ある学術雑誌に掲載されたものである。よって、審査員一同は申請者が環境科学博士の学位を受けるに十分な資格があると認定した。