博士（理　学）　吉谷川　真　司

学位論文題名

光学的な現象をプローブとして用いる液膜界面における パームセレクティビティーの研究

学位論文内容の要旨

イオン選択性電極（ISE）とは，イオン選択性の感応膜と目的イオンを含む溶液との界面に発生する電位を，参照電極との電位差として測定することにより定量分析を行う手法である．その中で，液膜型ISEは感応素子（イオノフォア）を目的イオンに対して自由に選択することにより，さまざまな選択性を持つ電極を作製することが可能なため，多くの研究者により高感度，高選択的なISEの開発が行われている．それに対して，これらのISEが液膜界面でどのように電位応答しているのか，すなわち電位応答機構については，液膜界面におけるカチオンのパームセレクティビティー（イオノフォアと脂溶性錯体を形成した目的カチオンが，対アニオンを水溶液側に残したまま液膜に取り込まれる状態）の達成が必要だと考えられてはいるが，分子レベルでの実験的な考察は，FT-IR-ATR法を用いた数例の報告があるのみである．

本論文は，イオノフォア含有液膜型ISEの電位応答機構について，分子レベルでの理解を深めるために，光を利用した二つのアプローチにより液膜界面のカチオンパームセレクティビティーについて実験的に考察したものである．一つは液膜界面からの光第二高調波発生（光SHG）を手法的なプローブとして用いることにより，液膜界面における分子レベルでのカチオンパームセレクティビティーを観測したものであり，もう一つは，光応答性クラウンエーテルを膜電位を生起させる分子プローブとして用いることにより，イオノフォア濃度と膜電位応答との相関について考察したものである．

第１章「緒言」においては，これまでの液膜型ISEの研究，液／液界面からのSHGに関する研究，及び光応答性イオノフォアを感応素子として用いた研究について概説し，ISEの電位応答機構に関する一連の研究における本研究の位置付けについて述べた．

第２章「光第二高調波発生（光SHG）を用いる，液膜界面におけるパームセレクティビティーの直接観察」では，イオノフォアを含有するイオン選択性液膜と試料水溶液との界面から，SHGを観測することが可能であることを初めて示した．試料水溶液と接した液膜界面からのSHG応答から，膜界面にSHG活性なカチオン－イオノフォア錯体が存在する，すなわち膜界面に錯体が配向していることが考えられる．さらに得られたSHG応答をラングミュアの吸着モデルを用いて解析したところ，イオノフォア濃度が高い場合はカチオンの活量の増加により膜界面に配向した錯体による密な単分子層の形成が推測されたが，イオノフォア濃度が低い場合には単分子層の形成は認められなかった．またSHG応答とISEの膜電位応答とを比較したところ，膜電位の変化とSHG強度の変化は対応して起きていることが確認された．すなわち，脂溶性の対アニオンを用いたときは，ほぼ同じカチオン濃度で膜電位及びSHG強度が増加から減少へと転移した．また，膜中に脂溶性アニオンサイトであるKT*p*ClPBを加えて測定すると，SHG応答，膜電位応答，いずれにおいてもアニオン効果が解消された．従ってこの場合は，得られた膜電位は膜界面

に配向したSHG活性なカチオン錯体によって発生しているものと考えられる．しかし親水性アニオンを用いた場合カチオンの濃度を非常に高くすると，SHG強度は飽和してしまうにも関わらず，膜電位はさらに上昇した．この結果は，膜電位に寄与しているカチオン錯体の一部はSHG活性な領域のさらに膜内部側に位置していることを示唆している．これらの結果から考察すると，観測されたSHG強度は膜界面のごく薄い領域における電荷密度を反映しているものと考えられる．この考えに従って，スペースチャージモデルにより，SHG活性な表面種の数を膜電位と関連づけた．その結果，カチオンの濃度が低いところではSHG応答から計算した界面電位差と実際に測定した膜電位とはよく一致したが，カチオン濃度を高くすると計算結果と実測値との間に差が生じ，計算による界面電位差の応答勾配が小さくなった．これは膜界面におけるカチオン錯体の飽和によるものとも考えられるが，スペースチャージモデルにおいては表面電荷を点電荷の集合として考えるため，このような界面における電荷の飽和は考慮されていない．SHGシグナルの測定結果から，液膜型ISEの電位応答機構のモデルに対してスペースチャージモデルでは無視されているカチオン錯体の大きさの問題や分子間の相互作用の考慮の必要性が実験的根拠に基づいて示された．

第３章「光応答性アゾビスクラウンエーテル誘導体を膜電位生起－分子プローブとして用いる，液膜界面におけるパームセレクティビティーの基礎研究」では，膜電位を生起させる分子プローブとして，新規に脂溶性光応答性イオノフォアを合成し，内部参照溶液を持たない液膜電極系を用いて，光照射条件をコントロールして膜電位応答を測定することによりイオノフォア濃度と膜電位応答との相関について考察した．光応答性イオノフォアをイオン選択性電極の感応素子として用いることにより，液膜の組成を一切変えずに光照射によってシス体／トランス体の異性体濃度，すなわちカチオン捕捉能を変えることができるため，光応答性イオノフォアはイオノフォア濃度の違いによる膜電位の絶対値，電位応答勾配，及び検出限界の変化を定量的に議論するための分子プローブとして有用である．そこで，イオン選択性電極の感応素子として充分機能するだけの脂溶性と錯形成能変化を合わせ持つイオノフォアとして，2種の脂溶性アゾビスクラウンエーテル誘導体及び対照化合物として1種の脂溶性アゾクラウンエーテル誘導体を新たに合成し，光誘起膜電位変化を測定した．液膜に紫外光／可視光を一定時間ずつ交互に照射し膜電位を測定したところ，試料溶液中のカチオンに対して錯体の安定度定数の高い異性体が増加するときには膜電位も上昇し，その異性体が減少するときには膜電位も下降した．また，紫外光照射時あるいは可視光照射時における，カチオンに対する膜電位応答を測定した結果，目的カチオンに対して錯体の安定度の高いイオノフォア異性体の増加によって，電位応答勾配の増加，膜電位の絶対値の上昇，及び目的カチオンに対する検出下限の低濃度側へのシフトが起きることが明らかとなった．

第４章「結論」では，本研究を通して見いだされた知見について要約した．

第５章「実験」では，第３章の研究に用いた脂溶性光応答性アゾビスクラウンエーテル誘導体の合成を中心に，各実験方法についてまとめて示した．

以上の研究によって，液膜型ISEの電位応答機構について，膜界面において発生している化学現象に関する分子レベルの直接的な情報が，高度に界面選択的な物理的手法（界面SHG）及び，分子構造と錯形成能の確実な光制御が可能な新規脂溶性アゾビスクラウンエーテル誘導体を用いた膜電位測定によって得られた．これらの結果から，これまでの熱力学的な考え方に加えて界面化学現象の理解に基づく新たな考察を導入することにより，液膜型ISEの電位応答機構についてさらに理解が深まるものと考えられる．

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　喜多村　　昇

副　査　　教　授　　魚　崎　浩　平

副　査　　助教授　　金　　幸　夫

副　査　　教　授　　川　崎　昌　博

(大学院地球環境科学研究科（電子科学研究所))

副　査　　教　授　　梅　澤　喜　夫

(東京大学大学院理学系研究科)

学 位 論 文 題 名

光学的な現象をプローブとして用いる液膜界面における パームセレクティビティーの研究

イオノフォア含有液膜界面のイオン選択的電荷分離（膜電位）は対アニオンを界面水相側に残したまま、界面で生成した高脂溶性イオノフォア-目的カチオン錯体が界面膜側に浸透する、カチオンパームセレクティビティーによって生じているものと考えられる．しかし、膜界面における微視的観点からの電位発生機構は、液／液界面の観察と解析の困難さのために、未だ熱力学的、動力学的に記述されるのに留まっている．

著者はイオノフォア含有液膜のイオン選択的電荷分離機構を調べるためのプローブとしてレーザー光第二高調波発生(SHG)現象が利用できることを初めて見い出した．また、イオン選択的電荷分離を、界面液膜側に取り込み或いは放出される目的カチオンの数で記述するためのプローブ分子として、光応答性クラウンエーテルの開発を行なった．これにより、これまで多くの点で明瞭でなかった、イオン選択的電荷分離の原子、分子のレベルでの基礎化学の機構について重要な知見を得たものと評価される．

論文は５章からなる．第１章の緒言においては、これまでのイオノフォア含有液膜の研究、液／液界面からのSHGに関する研究、及び光応答性イオノフォアの開発研究について概説し、液膜の電位応答機構に関する一連の研究における本研究の位置付けについて述べている．

第２章では、イオノフォア含有液膜／試料水溶液界面からSHGが発生することを初めて見い出し、これがイオン選択的電荷分離を界面電荷の数で論ずるためのプローブとなることを記述している．すなわち、試料水溶液に接しているジベンジル14-クラウン-4、ビスベンゾ(15-クラウン-5)等の13種類のイオノフォアを含む液膜からのSHGを測定した．その結果、試料水溶液中の目的イオン濃度の増加に伴って、イオノフォア含有液膜／試料水溶液界面からのSHG強度が増加することを見い出した．これより、液膜界面で生成したイオノフォア-目的カチオン錯体が対アニオンを水相側に残したまま配向し、SHG活性化学種となっており、また目的イオン濃度の増加に伴ってSHG活性錯体の数も増えていると結論した．また、SHG強度の目的カチオン濃

度依存性をラングミュア等温吸着式を用いて解析した結果、目的カチオン濃度が高い領域で膜界面に配向したSHG活性なイオノフォア錯体による密な単分子層が形成されていることを見い出した．更に、脂溶性の対アニオンを用いた場合は、対アニオンの膜中への侵入に伴い目的カチオンの高濃度領域で膜電位の減少するが、同じ目的カチオン濃度領域でSHG強度も減少することを見い出し、SHG応答が膜電位応答に対応して起きていることを確認した．これにより、SHGがイオノフォア含有液膜界面のイオン選択的電荷分離をSHG活性錯体カチオンの数という分子のレベルで論ずるためのプローブとして利用できると結論した．従来より電荷分離が生じていると考えられる液／液界面の極く浅いDebye長程度の深さ領域を観測することは、究めて困難であると考えられてきた．バルクから一切発生せず、界面で配向した中心対称性を持たない分子のみから発生するSHG現象を、電荷分離の分子レベル理解のためのプローブとして初めて提案、検証した本研究成果は高く評価される．

第3章では、3種類の新規脂溶性光応答型イオノフォア(アゾビス(ベンゾ-15-クラウン-5)脂溶性誘導体)を分子設計・合成し、これを界面電位と目的イオンの取り込み量との関係を正確に測定するための膜電位分子プローブとして位置付けている．すなわち、合成した光応答型イオノフォアは，可視光あるいは紫外光を照射するとその構造がトランス体，シス体に可逆的に異性化し，それに伴いカチオンに対する錯体安定度が変化する．そこで，あらかじめ光応答性イオノフォアの光異性化率と各異性体の目的イオンに対する錯体生成定数を実験的に見積もり，光照射により界面でどれくらいの数の目的イオンが放出あるいは取り込まれ，それによって膜電位の絶対値及び電位応答勾配がどれぐらい変化するかを実験的に調べた．その結果、光照射により膜界面への目的カチオンが取り込まれると膜電位の絶対値は増大し、その膜電位変化の大きさは、膜界面への目的カチオンの取り込み量に依存していることが明らかになった．更に、ネルンスト応答勾配を示す液膜は光照射によって膜電位の絶対値のみ変化し電位応答勾配は変化しないが、サブ-ネルンスト応答を示す膜中イオノフォア濃度の低い液膜では、光照射による目的カチオンの膜界面への取り込み量の増大に伴って、膜電位の絶対値及び電位応答勾配のいずれも増加することを明らかにした．

第4章では、本研究によって見い出された知見について要約しており、第5章ではSHG測定法の詳細及び高脂溶性光応答型イオノフォアの合成を中心に、実験方法の詳細について記述している．

著者は本研究において、イオン選択性膜電位が直接SHG活性化学種に基づくことを発見し、それを膜電位研究のプローブにする手法と高脂溶性光応答型イオノフォアを膜電位分子プローブとする手法を開発した．この二つの手法により、イオン選択性膜電位を界面電荷の数という分子のレベルで論ずることが可能となり、この成果は高く評価される．また、3種類の高脂溶性光応答型イオノフォア分子プローブは自ら有機合成によって新合成しており、労作であると評価される．

よって著者は，北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。