

氏名	徐 達峰
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第2225号
学位授与の日付	平成13年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科生体調節科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Ion Recognition of Noncyclic Compounds with Specific Functional Groups and Their Uses as Novel Ionophores for Ion-Selective Electrode (イオン認識能を有する非環状有機分子を用いたイオン電極の開発)
論文審査委員	教授 玉懸敬悦 教授 木村聰城郎 教授 齋藤 寛

学位論文内容の要旨

イオン電極の開発には、特定のイオンを認識する「イオノフォア」の開発が最も重要となる。本研究では、特に「特定の官能基を含む」非環状有機分子に注目し、この官能基と重金属イオンとの相互作用を利用して、重金属イオン電極を開発することを試みた。

本研究は、1994年に Teixidor らが「ジフェニルスルフィドが銀イオンに対するイオノフォアになる」ことを示した報告をきっかけとしている。私達は、「軟らかい」酸である銀イオンが「軟らかい」塩基であるイオウと強い相互作用したものと考え、ジフェニルスルフィド類似のエーテル、スルフィドあるいはセレニドを含む化合物を用いて銀イオンに対する応答性を比較検討した。その結果、酸素<イオン<セレンの順に応答性が良くなり HSAB (hard and soft acids and bases) 理論から考察される結果と一致した。検討した中ではジベンジルセレニドが最も高い感度を示し、その検出下限はジフェニルスルフィドに比べて4倍向上した。

一方、ホスホリル (P=O) 基をもつ化合物、リン酸ジデシルあるいはリン酸ビス (2-エチルヘキシル) はカルシウムイオン電極のイオノフォアとして幅広く利用されてきた。しかし、これらの化合物は重金属イオンから大きな妨害を受けることが知られている。そこで、私達はホスホリル基をもつ有機リン化合物の重金属イオンに対する応答性を詳細に検討した。その結果、リン酸ジベンジルあるいはホスホリル基を2つ分子内に含むピロリン酸テトラベンジルが鉛イオンに対して特に優れたイオノフォアになることが見いだされた。さらに、チオホスホリル (P=S) 基を含むチオリン酸トリス (2-エチルヘキシル) が銀イオンに対して強く応答し、他の重金属イオンあるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンからほとんど妨害を受けない優れた銀イオン電極になることなども明らかにされた。

論文審査結果の要旨

イオン電極の開発には、特定のイオンを認識する「イオノフォア」の開発が最も重要である。アルカリ金属、アルカリ土類金属などに対してはクラウンエーテルなどの環状分子の環サイズを変えることにより十分な認識能を持つ優れたイオノフォアが開発されてきたが重金属イオンではイオン同士のサイズが似ているため、別のアプローチが必要である。本論文は、新たに「特定官能基を含む」非環状有機分子に注目して、官能基と重金属イオンとの相互作用を利用して重金属イオン電極を開発することを試みたものである。

まず、Teixidor らの「ジフェニルスルフィドが銀イオンに対するイオノフォアになる」という報告にヒントを得て、より優れたイオノフォアを探した。HSAB 理論に基づき、イオウより柔らかいセレンを用いればより電極性能が増大するのではないかと予測のもとに一連の構造類似体について調べ、確かに、ジベンジルセレニドがジベンジルスルフィドより4倍も感度が高く、銀イオンに対して最もよいイオノフォアであることを見いだした。

次に、ホスホリル基を含むリン酸ジアルキルを用いたカルシウムイオン電極は重金属イオンの妨害を受けやすいという報告に注目し、新しいイオノフォアの開発に着手した。この結果アルキル基をベンジル基に換えると鉛イオンに対して、また、ホスホリル基をチオホホリル基に換えると銀イオンにたいして優れたイオン電極になることを見いだした。

以上のように本論文は種々の官能基の酸素をイオウ、セレンに換えた場合のイオン選択性を系統的に調べたもので、重金属イオン電極の新しい開発指針を開くものとして学術的に高く評価される。

よって本論文は本研究科の博士（学術）の学位論文に値すると判断される。