

氏名（本籍）	大崎 秀介 (和歌山県)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第12号
学位授与日付	平成19年3月23日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Control of Ion Selectivity in Neutral-Carrier-Type Ion Sensors by Liquid-Crystalline Compounds 【和訳】 液晶化合物によるニュートラルキャリア型イオンセンサーのイオン選択性の制御
学位論文審査委員	(主査) 教授 木村 恵一 (副査) 教授 桶矢 成智 助教授 矢嶋 撰子

論文内容の要旨

イオンセンサーは医療計測、工業計測、環境計測などの分野で幅広く使用されており、被検体となるイオンを電気化学的に検出するイオン選択性電極 (ISE) やイオン感応型電界効果型トランジスタ (ISFET) などがある。これらのイオンセンサーはガラスやフッ化ランタンなどの固体電解質を用いる無機系のイオンセンシング材料から研究が始まった。その後、有機系のイオン交換体材料が研究され、現在ではニュートラルキャリアと呼ばれる電氣的に中性の有機材料が、その高い選択性のため最も活発に研究されている。1960年代に天然の生理活性を有するバリノマイシンをイオンセンシング材料として用いたカリウムイオンセンサーが非常に優れたイオン選択性を有することから注目を集めた。その後、クラウンエーテル等の化学的に合成されたイオンセンシング材料の研究が精力的に行われ、現在まで多種多様な化合物がニュートラルキャリアとして報告されている。

これらのイオンセンサーは、そのイオン感応膜界面で発生する膜電位を検出することでイオンの定量を行う。ここで、膜中のニュートラルキャリアが測定水溶液から目的イオンのみを選択的に取り込むことで膜-水相界面に膜電位を発生させるため (Figure 1)、イオンセンサーの感度、あるいはイオン選択性はニュートラルキャリアのイオン認識能に依存する。しかしながら、イオンセンサーの性能は、ニュートラルキャリアの性能にのみ依存するのではなく、イオン感応膜を構成する他の成分によっても影響を受ける。

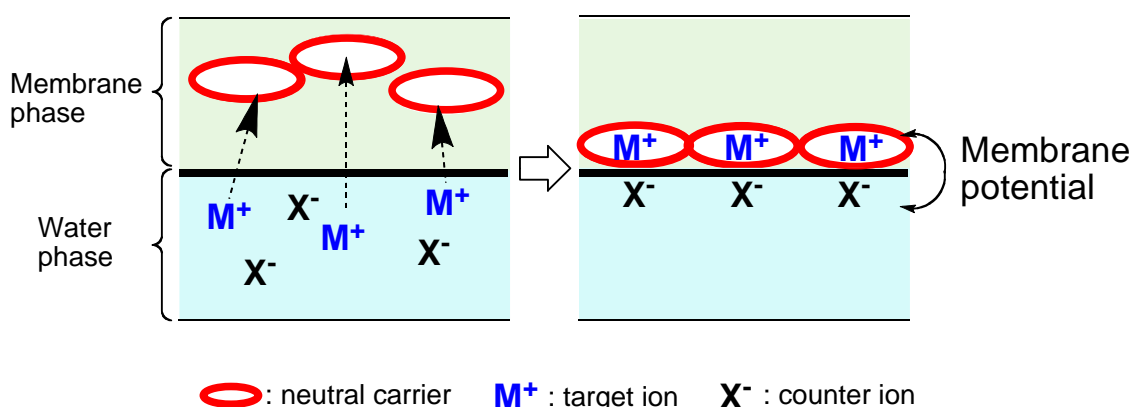


Figure 1 Schematic diagram of membrane potential.

本研究では、イオン感応膜材料として液晶化合物を用いることでイオンセンサーの性能を制御することを試みた。

液晶とは、一般的に棒状分子が結晶における分子の配向方向の異方性と、液体のような流動性を兼ね備えた、結晶と液体の中間的な状態を示す化合物の総称である。これらは温度などの外部刺激により可逆的に相転移(固体⇄液晶⇄液体)を起こす特性を有している。このような特性を有する液晶をイオン感応膜材料に用いることでニュートラルキャリアの配向状態を制御し、外部刺激により相転移を誘起させることで、そのイオン認識能に影響を与えることが可能であると考えられる。つまり、クラウンエーテル等のニュートラルキャリアを分散させるとそれ自体に配向性が生じ、部分的な会合状態を取り易くなり2つのクラウンエーテル環が1つの金属イオンを取り込み、単量体でありながら2量体と同様の選択性を示す可能性が高くなると考えられる(Figure 2)。

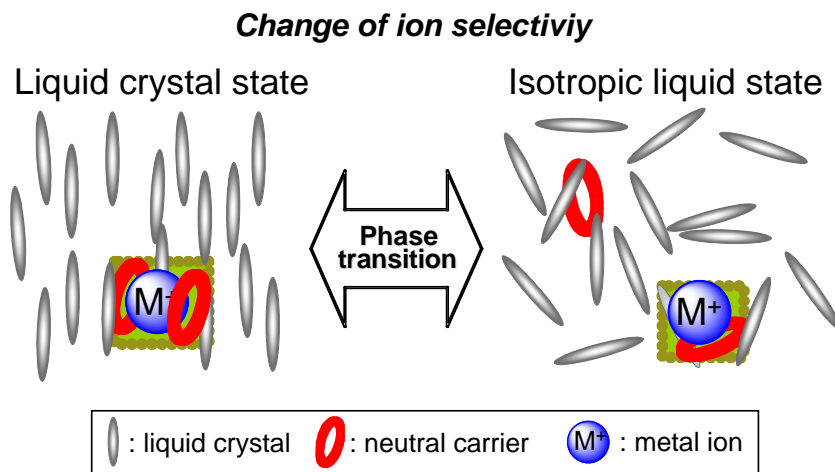


Figure 2 Schematic diagram for change of ion selectivity by phase transition of liquid crystal.

第一章では、イオン感応膜の膜溶媒として液晶化合物を用いた ISE において、温度による液晶の相転移に伴うイオン選択性の制御を試みた。その結果、ベンゾ-15-クラウン-5 誘導体をニュートラルキャリアとして用いた液晶性 ISE は、単量体クラウンエーテルがビス(クラウンエーテル)と同様のイオン選択性を示し、さらに温度変化による液晶の相転移に伴いその選択性が変化するということが明らかになった(Figure 3)。この効果により、外部刺激によりスイッチング機能を有する、これまでにない機能的なセンサーシステムの構築が可能であることが示唆された。さらに、より実用性の高い液晶性 ISE を構築するために、高分子分散型液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystals)や、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔質膜中に液晶を充填させた含浸膜、液晶性高分子膜として使い、ISE のイオン感応膜への応用を検討した。その結果、ISE のイオン選択性挙動において上述の液晶効果を反映しつつ、可塑化高分子膜をイオン感応膜とする従来の ISE と同等の実用性が実現できた。

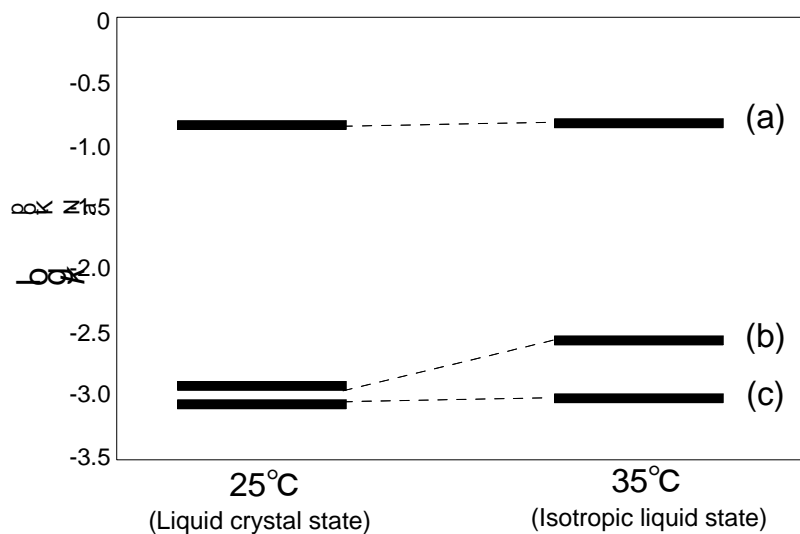


Figure 3 Ion selectivity dependence on phase transition of nematic liquid crystal: (a) without neutral carrier; (b) benzo-15-crown-5 derivative (monocyclic); (c) bis(benzo-15-crown-5).

第二章では、高い配向性を有する機能性材料として高分子液晶を用いてイオン感応膜を作製し、ISFETによりそのイオンセンサー性能を評価した。その結果、低分子液晶を可塑剤として加えることでK⁺に対して良好な応答を示した。また、高分子液晶を用いない場合と比較して、そのイオン選択性は高いものであった。このイオン選択性の差は高分子液晶の高い配向性に由来すると考えられる。また、これらの膜はPTFE多孔質膜で補強することでISEでの測定が可能となり、その性能が三ヶ月以上持続することが確認された(Figure 4)。また、得られた高選択性と配向性のより詳細な関係を現在検討中であり、詳細については今後、記述する予定である。

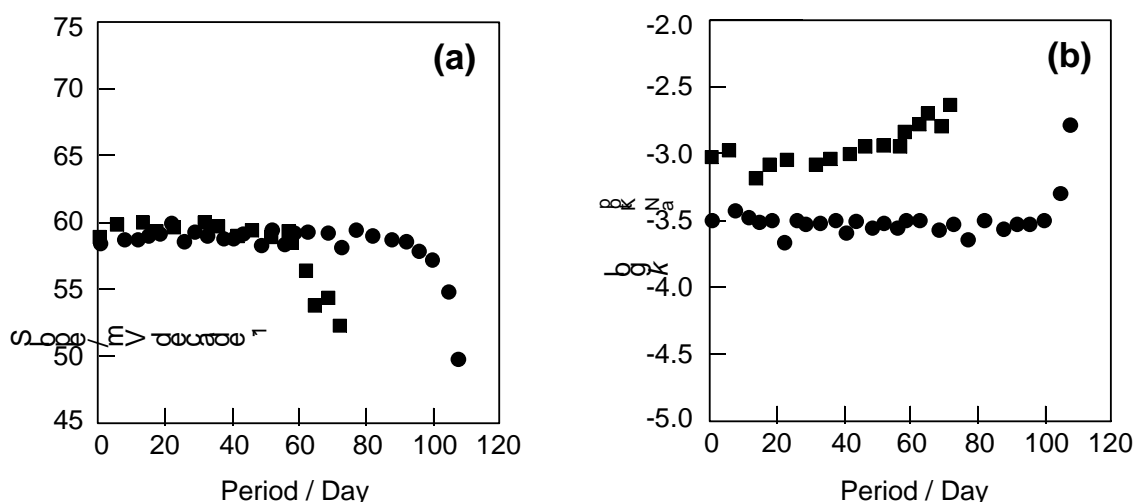


Figure 4 Time-course changes of sensitivity (a) and selectivity (b) for ISEs with liquid-crystalline polymer (●) and without liquid-crystalline polymer (■).

第三章では、温度以外の外部刺激によるスイッチング機能を液晶性 ISE に付与するために、液晶の光相転移に注目した。フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン誘導体を液晶中に添加することで、光照射によるアゾベンゼン誘導体の異性化に伴い液晶の相転移が誘起されることが知られている(Figure 5)。この現象を応用することで、光照射(紫外光⇔可視光)という容易な手段を用いて、上述の温度変化と同様のセンサー性能の制御が可能であることを明らかにした。

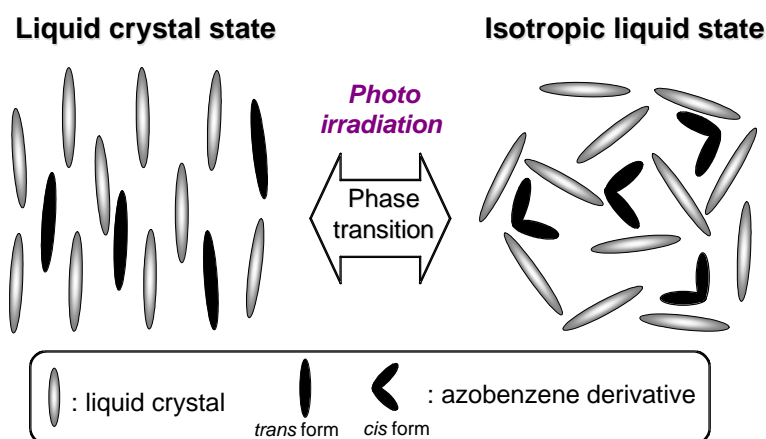


Figure 5 Schematic diagram for photoinduced phase transition of liquid crystal by azobenzene derivatives.

第四章では、イオン感応膜中でより大きな会合状態を作り出すことを目的とし、フッ素を分子内に有する化合物をニュートラルキャリア(Figure 6)として用い、ISE のイオン選択性の向上を試みた。原子間力顕微鏡 (AFM) や蛍光測定の結果から膜中でのニュートラルキャリアの会合状態がフッ素を導入することで促進されることが示され、会合状態がイオン選択性に影響することが示唆されたが、期待していた高いイオン選択性は発現しなかった。これは、フッ素を含む化合物が極めて強く自己集合することで、かえって選択性が低下したためと考えられる。しかしながら、ニュートラルキャリアの分子設計次第では、選択性を向上させることが可能であることが示唆された。

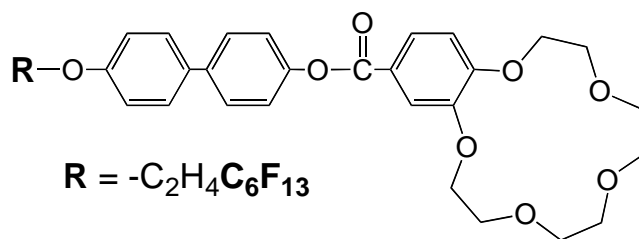


Figure 6 Chemical structure of neutral carrier bearing perfluoroalkyl chain.

以上より、本研究では液晶化合物を膜材料として用いることでニュートラルキャリアが存在する環境を分子レベルで制御することにより、その分子認識能を高めることはもとより、スイッチング機能などのニュートラルキャリアのみでは発現することのない性能を付与する、これまでにない新しい高性能、高機能イオンセンサーシステムの構築が可能であることが示された。

論文審査結果の要旨

本研究では、ニュートラルキャリア型イオンセンサーの感応膜材料として液晶化合物を用いることでイオンセンサーの性能向上および制御を検討した。

第一章では、イオン感応膜の膜溶媒として液晶化合物を用いたイオンセンサーにおいて、温度による液晶の相転移に伴うイオン選択性の制御を試みた。その結果、液晶化合物の高配向性により優れたイオン選択性を示し、さらに温度変化による液晶の相転移に伴いその選択性が変化するということが明らかになった。また、高分子分散型液晶膜や液晶性高分子膜を用いることによって、上述の液晶効果を反映しつつ、実用性の高い液晶膜型イオンセンサーが実現できた。第二章では、高い配向性を有する機能性材料として高分子液晶を用いてイオン感応膜を作製し、イオン感応性電界効果トランジスタによりそのイオンセンサー性能を評価した。その結果、低分子液晶を可塑剤として加えることで良好な電位応答を示した。また、そのイオン選択性は高く、その性能が三ヶ月以上持続することが確認された。第三章では、温度以外の外部刺激によるスイッチング機能を液晶感応膜イオンセンサーに付与するために、液晶の光相転移に注目した。すなわち、フォトクロミック化合物であるアゾベンゼン誘導体を液晶中に添加することで、照射によるアゾベンゼン誘導体の異性化に伴い液晶の相転移が誘起され、センサー性能の光制御が可能であることを明らかにした。

当該論文は新しい研究成果を含んでおり、優れた研究であることが認められた。このことは、権威ある学会誌で数編の研究論文として公表され、また、国内外の学会においても数多くの口頭発表がなされていることから明らかである。さらに、予備審査の結果を受けて、新たな研究結果を得たうえ、論文を加筆修正したことが確認された。

以上の結果および博士論文公聴会（平成 19 年 2 月 7 日開催）を含む審査委員会の審査により、本論文は博士論文として価値あるものと認める。

最終試験結果の要旨

平成 19 年 2 月 14 日、全審査員出席のもとに学位申請者に対し、論文内容およびこれに関する事項について試問を行い、最終試験に合格と判定した。