

氏名	しら い おさむ 白 井 理
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1780 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	液膜および脂質二分子膜を介したイオン透過のボルタンメトリー的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 松井正和 助教授 梅谷重夫 助教授 浅見耕司

論 文 内 容 の 要 旨

膜を介した2水相間のイオン透過の定量的な理解は、イオンの分離やセンシングなどの分析化学的な膜利用だけでなく、代謝などの生体内反応の解明にも重要である。イオンが膜(M)を介して一方の水相(W1)から他方(W2)へ移動するとき、イオンは2界面を横切る。したがって、イオンの膜透過機構を解明するには各相での溶存状態と界面でのイオン移動反応を正確に把握する必要がある。

本論文では、界面イオン移動反応に基づいて、液膜(LM)を介したイオン移動ボルタモグラムを解析し、イオンの膜透過機構を解明した。また、脂質二分子膜(BLM)系については、LM系との類似性を基に、添加イオンの性質とボルタモグラムの関係を明らかにした。

1. 液膜および脂質二分子膜を介したイオン透過のボルタンメトリー的解釈

ニトロベンゼン溶液(NB)液膜を介したW1-W2間のイオン透過を、W1-W2間電位差とW1-W2間イオン移動電流の関係曲線(膜透過イオン移動ボルタモグラム, VITTM)として測定し、これをW1/LMおよびLM/W2界面での液液界面イオン移動ボルタモグラムと比較して、イオンの膜透過機構やVITTMの特徴を調べた。ここで、液液界面イオン移動ボルタモグラムは、イオンの移動エネルギーを界面電位差、移動量を電流として測定した電流-電位差曲線で、界面イオン移動反応の熱力学的および速度論的な知見を得ることができる有用な手法である。

2つの界面を横切る電流は膜電流(I_{W1-W2})に等しいので、任意の I_{W1-W2} において、W1-W2間およびW1/LM, LM/W2界面の電位差(ΔV_{W1-W2} , $\Delta V_{W1/LM}$, $\Delta V_{LM/W2}$)を比較し、 $\Delta V_{W1-W2} = \Delta V_{W1/LM} + \Delta V_{LM/W2} + I_{W1-W2}R$ の関係を得た。ここで、 $I_{W1-W2}R$ は溶液抵抗による電圧降下である。W1, W2およびLMが高濃度のイオンを含む場合には、 $I_{W1-W2}R$ は無視でき、膜電位は界面でのイオン移動に依存する2つの界面電位差によって決定される。この関係式を用いて、複数イオンの移動が関与する複雑なVITTMの解析、イオンの電解膜分離における最適条件の選出などを行った。また、NB含浸テフロン膜(膜厚48 μ m)およびBLM膜(5~10nm)を介したVITTMとLMを介したVITTMを比較

したところ、十分な電解質を含む NB 含浸テフロン膜および BLM のイオン透過機構は LM の場合と同様に界面イオン移動反応を基に解釈できることが分かった。

2. BLM を介したイオン透過反応における透過イオン種と膜構成脂質の関係

疎水性度の異なるイオンを水相に添加して VITTM を測定し、添加イオンの疎水性度と濃度により次の 4 タイプに分類した。BLM の両側の水相は高濃度 (0.1M あるいは 1M) の親水性電解質を含む。タイプ A) イオン移動電流が現れない；両水相が Na^+ , Mg^{2+} などの親水性カチオンと Cl^- , SO_4^{2-} などの親水性アニオンのみを含む。タイプ B) 添加イオン濃度から予想されるよりかなり大きな、原点に対称なピーク状のイオン移動電流が観察された；一方の水相に、 DPA^- , Ph_4B^- などの疎水性イオンを $10^{-8} \sim 10^{-4}\text{M}$ 添加した。タイプ C) 大きさの異なる正および負のイオン移動電流が観察された；一方の水相に、かなり疎水的ではあるがタイプ B のイオンより疎水性が低い Ph_4As^+ , $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$, などを $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{M}$ 添加した。タイプ D) 原点に非対称な最後下降状のイオン移動電流が観察された；一方の水相に、タイプ C のイオンよりさらに疎水性が低いピクリン酸イオンなどのやや疎水的なイオンを 10^{-3}M 以上に添加した。

BLM でのイオン透過反応は、イオンの分配濃縮性と密接に関係することがわかった。イオン移動電流は疎水性イオンと親水性イオンが対になって BLM に分配したために生じたものである。ピーク高は、疎水性イオン濃度に比例し、親水性電解質濃度にも影響された。親水性の塩の濃度、種類を変えると、BLM へのイオン対の分配濃縮性が変わるのでピーク高が変化する。タイプ B では、膜内に高濃度に濃縮されるため両界面を親水性イオンが移動し、正および負のピークは原点に対称になる。しかし、添加イオンの疎水性が低い場合には、水相中により高濃度に添加しなければイオン移動電流は観察できず、また、親水性イオン、疎水性イオンともに界面を移動するため VITTM の波形が変化したと考えられる。

また、BLM を構成する脂質を代えると同一イオンを用いても VITTM が異なること、すなわち、イオンの濃縮性が異なることも見いだした。これは、BLM 中でイオンの安定に寄与する水酸基やカルボニル基等の官能基の種類や数が脂質によって異なることや BLM 中での脂質間の結合エネルギーが脂質によって異なるためと考えられる。

論文審査の結果の要旨

生体膜など多くの膜でのイオン透過現象は、膜内イオン輸送過程が律速段階と考えられている。しかし、イオンの物性と膜透過の選択性の関係や、イオンの膜透過に及ぼす共存イオンの影響を膜内イオン輸送過程のみで理解することは困難である。特に、申請者が扱ったような高濃度の電解質を含む液膜系や脂質二分子膜 (BLM) 系では、各相の溶液抵抗は小さく、イオンの膜透過は水相 (W) / 膜 (M) 界面でのイオン移動に依存すると考えられ、各界面でのイオン移動を正確に把握する必要がある。

申請者は、膜中に電極を挿入でき、溶液組成を容易に調製できる膜厚 1 cm のニトロベンゼン溶液の液膜を用いて、膜を介したイオン移動ボルタモグラムとそれと同時に記録した W1/M, M/W2 両界面でのイオン移動ボルタモグラムを比較して、膜透過反応と W1/M, M/W2 の 2 界面でのイオン移動反応の関係を説明している。これは従来にはなかった解析法で、しかも膜透過反応と 2 界面でのイオン移動反

応の関係が正確に把握できる。この手法を用いて、一方の界面のイオン移動が他方の界面のイオン移動に及ぼす影響、複数のイオン移動の解析法、イオンの電解膜分離の機構と最適条件の選出法を説明している。また、ニトロベンゼン溶液含浸テフロン膜やBLMなどの薄膜でも電解質を充分含む場合には、基本的には界面イオン移動反応が律速過程であることを実験的に証明している。

さらに申請者は、水相に疎水性イオンを添加した場合のイオンのBLM透過反応について、疎水性イオンが共存する親水性イオンを対イオンとしてBLMに濃縮分配し、両界面で親水性イオンが移動する機構を提案している。従来は、疎水性イオンが移動すると考えられてきたが、いくつかの矛盾点があった。また、疎水性度の異なるイオンを用いて膜を介したボルタモグラムを測定して、イオンの疎水性度と濃度により4タイプに分類し、液膜系と比較して、イオン移動反応や波形の違いを明らかにしている。また、BLMを構成する脂質を代えると同一イオンを用いても、ボルタモグラムの波形や波高が異なることも観測している。これは、水酸基やカルボニル基等の官能基の種類や数が脂質によって異なるために、イオンの濃縮性に差が生じたことによると提案している。

以上、申請者の研究は、膜透過反応ではこれまであまり重要視されていなかった界面イオン移動反応を基に、イオンの膜透過反応を解析したものであり、イオンの膜透過の理論およびイオンの透過選択性や分離機構の理解に進歩をもたらしている。さらに、疎水性イオン添加時のBLMを介したイオン透過反応についても、液膜系と比較したイオンの分配・透過機構を提案した。また、膜構成脂質によるイオン透過性の違いから、官能基とイオンの相互作用や膜の構造性による効果なども評価している。よって、申請論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認めた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について諮問を行った結果、合格と認めた。