

## B120

## 微量銀イオン検出のための新規ホウキ型分子の開発

(佐賀大理工)○(正)大渡啓介\*, (学)山本千尋、(正)川喜田英孝、(正)原田浩幸

## 1. 緒言

当研究室では、三脚状ホウキ型分子としてアルキルトリメチロールを基体とした抽出剤を開発してきた。ホウキ型分子は化学修飾可能な水酸基を3つ有し、比較的狭小な配位場を提供するためにサイズ認識機能が期待され、化学修飾により $C_3$ 対称性を有する三座配位子となりうる。本研究では、銀と弱い相互作用を示し他金属には示さないアリル基やプロパギル基をトリメチロールデセンに導入した新規配位子を合成し、これらの分子を検出素子とした銀イオン選択性電極を作成し、銀の検出挙動について検討したので報告する。

## 2. 実験

本研究の検出素子であるトリメチロールデセン誘導体の構造を図1に示す。これら検出素子は、10-ウンデセナールから母体となる1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)-9-デセンを合成し、さらに官能基導入の2段階反応を経て合成した。生成物は $^1H$ -NMRとFT-IRにより目的物であることを確認した。典型例として図2にトリメチロールデセンアリル誘導体の合成法を示す。

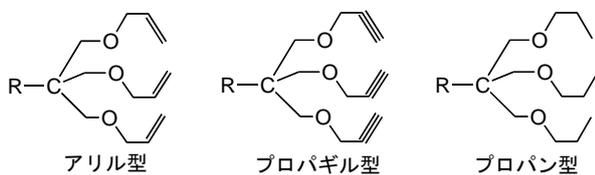


図1 本研究で合成したホウキ型分子の構造.

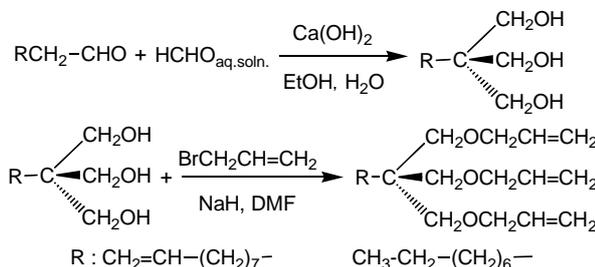


図2 アリル型ホウキ型分子の合成法.

テフロン製の電極チップに、各検出素子、PVC、可塑剤、及びアニオン排除剤を含むTHF溶液を滴下し、自然乾燥する作業を10回繰り返して電極膜を作成した。作成した電極を用いて各濃度の硝酸銀水溶液の電位を電位計(DKK-TOA, PHL-40)により定量した。

## 3. 結果及び考察

典型例として、各不飽和ホウキ分子を検出素子とした電極による銀イオンの電位応答挙動を図3に示す。アリルやプロパギル基を3つ有するホウキ分子では、ネルンスト応答の59 mV/decadeに近い傾きを示すことが分かり、 $10^{-5}$ ~ $10^{-1}$ までの銀の活量まで検出可能であることが分かった。また、プロピル誘導体では応答を示すもののネルンスト応答の値とかなり異なることが分かった。プロピル誘導体でもホウキの柄の部分であるデセニル基が不飽和結合を有するためであると考えられたため、飽和のオクチル基を有する化合物や対照となるモノ類縁体でも検討を行った。結果として、ネルンスト応答を示すには $C_3$ 対称部分に不飽和結合を有することが大事であり、柄の部分に不飽和が入った場合や対照となるモノ類縁体では分子内に不飽和結合が1つしかないためにネルンスト応答を示さないことが分かった。複数の $\pi$ 電子を1分子内、かつイオンを取り囲むように配置した構造が有効であると考えられる。

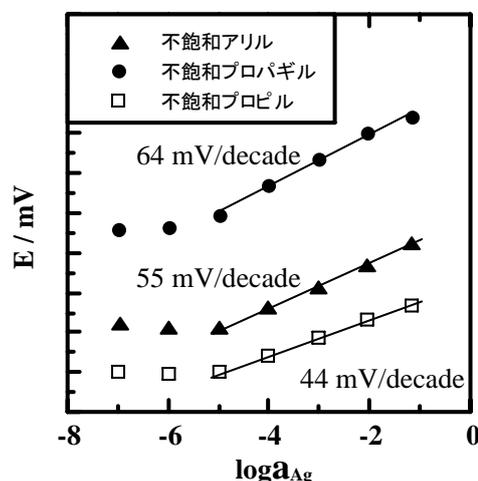


図3 各不飽和ホウキ分子による銀の電位応答.

この他に、銀の電位応答速度、繰り返し実験による耐久性の検討、他金属との選択性、他方との分析結果の比較などについても検討した。

\*Tel / Fax : 0952-28-8669,

E-mail : ohtok@cc.saga-u.ac.jp