

キタガワ タツヤ

氏 名 北川 竜也

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1059号

学位授与の日付 平成28年6月22日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 イオン液体を利用したナノ界面制御による機能性分子修飾材料  
(Nano-interface controlled materials modified with  
functional molecules using ionic liquids)

論文審査委員 主査 准教授 小澤 智宏  
教授 青木 純  
准教授 猪股 智彦

## 論文内容の要旨

本論文では、イオン液体を利用した電極材料表面のナノ界面制御によって種々の機能性分子をその材料表面に修飾するための手法を模索し、作製した材料の特異機能発現についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、電極表面の機能化を目指し、電極表面への分子の修飾に着目し遂行されてきたこれまでの研究例とその成果および問題点について述べる。これら課題に対応しうる材料としてイオン液体を取り上げ、それら特性及びこれを利用した研究例を参考にした新たな分子修飾法に関する研究戦略について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、金電極表面に単分子膜として修飾するためのジスルフィド部位を有する新規ホスホニウム型イオン液体及びアンモニウム型イオン液体等の合成の詳細について述べ、これら合成したイオン液体について各種スペクトル測定による同定を行い、目的の構造を有していることを確認した。

第3章では、合成したイオン液体の金電極表面への修飾と同定の詳細について述べる。合成したイオン液体のジスルフィドは金電極表面と自発的に S-Au 結合を形成することで、単分子膜として電極表面に修飾することが可能である。作製したイオン液体修飾電極は赤外反射吸収分光スペクトル及び各種電気化学測定によって同定し、同様に作製した直鎖アルカンチオールを修飾した表面と比較することで、その表面の状態を考察した。さらに、表面増強赤外分光法 (SEIRAS) を利用し、イオン液体修飾電極の電気化

学測定と赤外分光測定を同時に行うことで、修飾したイオン液体分子の電極電位における挙動を分光学的に観測することに成功した。

第4章では、イオン液体を修飾した電極への、種々の電荷を有する金属錯体の担持法について述べる。そして、イオン液体修飾電極上へ正電荷もしくは負電荷を有する金属錯体、及び電荷を持たない金属錯体を固定することに成功した。これら3種類の錯体の電極表面への固定は電気化学測定によって確認した。この確認によって、電極上に固定したい分子を、その電荷によらずイオン液体修飾電極に固定でき、機能評価できることを示した。また、これらの錯体分子は電極表面に修飾されたイオン液体分子の隙間に捕えられる様にして固定されていると考えられる。さらに、負電荷を有する錯体を固定した電極ではSEIRAS測定によって電極電位に対する錯体の挙動を分光学的に観測することにも成功しており、電極上のイオン液体と錯体の相互作用の挙動を明らかにした。

第5章では、一酸化窒素(NO)と選択的な反応性を有するCo(III)錯体を固定化したイオン液体修飾電極の作製とそのセンシング機能について述べている。イオン液体修飾電極上へのCo(III)錯体の固定は赤外反射吸収分光スペクトル及び各種電気化学測定によって確認された。このCo(III)錯体はNOセンシング材料として研究され、期待されてきた分子であるが、この錯体をイオン液体修飾電極上に固定することで、この錯体が電極表面においてNO分子を分光学的かつ電気化学的に検出可能であることを証明した。特に、Co(III)錯体を修飾した電極を用いた電気化学測定においては、水溶液中に溶解したNOをppbオーダーで検出できることを見出しており、今後、本手法を利用したNOセンサー材料への展開開発が期待される。

第6章では、酸素捕捉能を有する非ヘム型鉄二核錯体のイオン液体修飾電極への固定化と、その酸素の4電子還元機能への展開について述べる。この鉄二核錯体の固定化は赤外反射吸収分光スペクトル及び各種電気化学測定によって確認した。また、鉄二核錯体は極低温かつ有機溶媒中でのみ酸素分子を捕捉することができるが、イオン液体修飾電極上に固定されることで、室温、水溶液中で酸素の4電子還元反応を触媒することを明らかとした。さらに、電極上のイオン液体分子同士を架橋し、イオン液体の単分子層中に錯体を閉じ込めることで、酸素の4電子還元能がさらに向上されることも示した。この結果は、イオン液体層の架橋により酸素分子を捕捉した鉄錯体がより安定化したことに起因すると考察した。

第7章は総括であり、機能性分子をイオン液体修飾電極材料へ固定化することでその分子がさらに高機能化あるいは新たな価値が付加されることを明らかとし纏めとした。

以上、本論文では機能性分子の更なる高機能化を目指し、イオン液体を電極表面に単分子膜として修飾した材料を設計・構築し、種々の金属錯体をその表面に固定した材料の開発を行った。そして、それらの化学的性質を明らかにすると共に、機能性錯体分子の機能を付与した電極材料の開発に取り組んだ。近年その性質の有用性から様々な分野で利用されている新規材料としてのイオン液体と、非常に長い歴史を持つ錯体化学を利用した機能性分子を融合させることで新たな分子性材料を創成でき、将来の科学技術の発展に寄与できると考えられる。

これらは、国内外の著名な有審査論文誌3編(うち、第1著者3編)としてまとめられている。

## 論文審査結果の要旨

均一系で働く分子性材料は多様な性質を示すことが知られているが、分解や副生成物による性質の変化などの重大な欠点を有している。この欠点を克服するために、本研究では、イオン液体を利用した電極材料表面のナノ界面制御を試み、種々の機能性分子を材料表面に固定化した修飾電極を作成した。さらに材料の特性評価並びに分子修飾した本材料の評価を行った。各章は次のように要約される。

第1章では、これまでの分子性化合物の材料表面への修飾方法に関する研究例を主な背景としてその成果と問題点を述べ、今後の課題を明確にするとともに、解決に向けた本研究の意義と目的を示している。

第2章では、分子性化合物を捕捉可能な空間を電極表面に構築するための嵩高いイオン液体骨格を設計・合成した。ジスルフィド部位を有する新規ホスホニウム型及びアンモニウム型イオン液体の合成とその同定を行った。

第3章では、合成したイオン液体の金電極表面への修飾を行い、その電気化学的な応答について検討している。イオン液体分子の電極表面に対する被覆率は、最密充填状態における理論値の半分程度であり、修飾分子間で空間が十分に確保されていることを確認した。さらに、表面増強赤外分光 (SEIRAS) 測定を通じて、電荷を有する修飾分子が印加電位に応じた動的挙動を確認した。

第4章では、本修飾電極がカチオン性・アニオン性錯体と電気的に中性な錯体のいずれの場合においても電荷によらず固定化が可能であることを確認し、ほぼ同程度の修飾量 ( $\sim 5.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ ) であることがわかった。また、修飾イオン液体分子と錯体との局所的な静電的相互作用が、安定的な固定化の要因の一つであることを見出した。

第5章では、水に対して難溶性の一酸化窒素 (NO) 捕捉能を有するCo錯体を固定化したイオン液体電極が、水溶液中でNOの添加に伴い酸化還元応答が変化し、ppbオーダーで検出可能であることを見出した。

第6章では、酸素捕捉能を有する鉄二核錯体を固定化した修飾電極が、均一系において確認できなかった、室温、水溶液条件下で酸素の4電子還元反応を触媒することを明らかにした。

このように、本手法を用いることで、機能性分子の安定化を促進するとともにより高効率な反応を達成することが可能になった。

第7章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文はイオン液体を電極表面に単分子膜として修飾した材料を利用することで、種々の金属錯体をその表面に固定可能であり、機能性材料を構築するための新しい電極材料の開発に成功した。本論文の成果は、機能性分子固定に際し、その分子の種類 (電荷) に依存しないことから、その工学的応用が期待される。

これらは、3編の有審査論文 (うち、第1著者3編) としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。