

博士論文

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**

名古屋工業大学大学院 博士後期課程
未来材料創成工学専攻

北川 竜也

目次

第1章 序論	... 1
はじめに	
1.1 イオン液体	
1.2 分子修飾による材料表面のナノ界面制御	
1.3 イオン液体の薄膜層によるナノ界面制御	
1.4 研究背景と本テーマの戦略	
1.5 研究の目的	
1.6 各章の概要	
参考文献	
第2章： 金電極修飾に用いるイオン液体の合成と同定	... 23
2.1 緒言	
2.2 実験	
2.2.1 薬品	
2.2.2 測定機器	
2.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ スペクトル)	
2.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)	
2.2.2.2.1 KBr 錠剤法	
2.2.2.2.2 全反射法 (ATR 法)	
2.2.2.3 エレクトロスプレーイオン化法-時間飛行型-質量スペクトル (ESI-TOF MS スペクトル)	
2.2.3 ホスホニウム型イオン液体の合成	
2.2.3.1 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (1)	
2.2.3.2 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium trifluoromethanesulfonate (2)	
2.2.4 ジスルフィド部位を有したホスホニウム型イオン液体の合成	
2.2.4.1 12-Bromododecyl(trihexyl)phosphonium bromide (3)	
2.2.4.2 12-Thiouroniumdodecyl(trihexyl)phosphonium dibromide (4)	
2.2.4.3 Bis[12-(trihexylphosphonium)dodecyl]disulfane dibromide (5)	
2.2.4.4 Bis[12-(trihexylphosphonium)dodecyl]disulfane bis(trifluoromethane- sulfonate) (IL1)	
2.2.5 末端二重結合を有するジスルフィド含有アンモニウム型イオン液体の合成	
2.2.5.1 <i>N</i> -(5-Hexenyl)phthalimide (6)	
2.2.5.2 Hex-5-en-1-amine (7)	
2.2.5.3 Trihex-5-enylamine (8)	

- 2.2.5.4 12-Bromododecyl(trihex-5-en)ammonium bromide (9)
- 2.2.5.5 12-Thiouroniumdodecyl(trihex-5-enyl)ammonium dibromide (10)
- 2.2.5.6 Bis[12-(trihex-5-enylammonium)dodecyl]disulfide dibromide (11)
- 2.2.5.7 Bis[12-(trihex-5-enylammonium)dodecyl]disulfide bis(trifluorometanesulfonate) (IL2)

2.3 結果と考察

2.3.1 2 の同定

2.3.2 IL1 の合成と同定

2.3.2.1 新規ジスルフィド部位含有新規ホスホニウム型イオン液体の合成路

2.3.2.2 IL1 の同定

2.3.3 IL2 の合成と同定

2.3.3.1 末端二重結合を有するジスルフィド含有新規アンモニウム型イオン液体の合成経路

2.3.3.2 IL2 の同定

2.4 結論

参考文献

第3章：ジスルフィド部位を有するイオン液体の金電極上への修飾とその特性評価

... 55

3.1 緒言

3.2 実験

3.2.1 薬品等

3.2.2 測定機器

3.2.2.1 赤外反射吸収分光スペクトル (IR-RAS)

3.2.2.2 サイクリックボルタンメトリー (CV)

3.2.2.3 SEIRAS 測定を利用した電位差 IR スペクトル (LSV-SEIRAS)

3.2.3 イオン液体修飾 Au 電極の作製

3.2.3.1 蒸着 Au 電極の作製

3.2.3.2 蒸着 Au の表面積算出

3.2.3.3 ジスルフィド含有ホスホニウム型イオン液体の蒸着 Au 電極への修飾

3.2.3.4 末端二重結合を有するジスルフィド含有アンモニウム型イオン液体の蒸着 Au 電極への修飾

3.2.3.5 IL2/Au のオレフィンメタセシス反応を用いた架橋実験

3.2.3.6 無電解 Au めっき電極の作製

3.2.3.7 ジスルフィド含有ホスホニウム型イオン液体の無電解めっき Au 電極への修飾

3.2.4 オクタデカンチオール修飾 Au 電極の作製

3.3 結果と考察

3.3.1 **IL1**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.1.1 IR-RAS による **IL1**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.1.2 0.1 M NaClO₄ 水溶液中における **IL1**/Au の CV 測定

3.3.1.3 0.5 M KOH 水溶液中における **IL1**/Au の LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定

3.3.1.4 IR 測定及び電気化学測定より予測される **IL1**/Au の環境

3.3.1.5 各種測定結果に基づいたイオン液体修飾電極表面の考察

3.3.2 **IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.2.1 FT-IR(RAS)による **IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.2.2 0.1 M NaClO₄ 水溶液中での **IL2**/Au の CV 測定

3.3.2.3 0.5 M KOH 水溶液中での **IL2**/Au の LSV 測定

3.3.3 poly-**IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.3.1 FT-IR(RAS)による poly-**IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.4 LSV-SEIRAS による **IL1**/Au におけるイオン液体の還元脱離挙動の観察

3.3.4.1 表面増強赤外分光法 (SEIRAS 法)

3.3.4.2 0.5 M KOH 水溶液中での **IL1**/Au の LSV 測定

3.3.4.3 LSV-SEIRAS を利用した **IL1**/Au の電位差 IR スペクトル測定

3.5 結論

参考文献

第 4 章： イオン液体を利用した種々の電荷を有する金属錯体の電極修飾 ... 81

4.1 緒言

4.2 実験

4.2.1 薬品

4.2.2 測定機器

4.2.2.1 電気化学測定

4.2.2.2 SEIRAS 測定を利用した電位差 IR スペクトル (CV-SEIRAS)

4.2.3 イオン液体修飾 Au 電極の作製

4.2.3.1 イオン液体修飾に用いた電極

4.2.3.2 Au 電極への **IL1** の修飾

4.2.3.3 CV-SEIRAS 測定用無電解 Au 電極の作製と **IL1** の修飾

4.2.4 イオン液体を利用した種々の電荷を有する錯体を修飾した電極作製

4.2.4.1 ジスルフィドを有するイオン液体を利用したフェロセンの電極修飾

4.2.4.2 イオン液体修飾電極を利用した[Fe(CN)₆]の電極修飾

- 4.2.4.3 イオン液体修飾電極を利用した[Ru(NH₃)₆]の電極修飾
- 4.3 結果と考察
 - 4.3.1 各種錯体を導入したイオン液体修飾電極の電気化学測定
 - 4.3.1.1 Fe@IL1/Au の電気化学的性質
 - 4.3.1.2 0.1 M NaClO₄水溶液中における Fe@IL1/Au を作用極とした CV 測定
 - 4.3.1.3 0.1 M NaClO₄水溶液中における Ru@IL1/Au を作用極とした CV 測定
 - 4.3.1.4 IL1/Au による各錯体の固定化の要因に関する考察
 - 4.3.2 CV-SEIRAS による Fe@IL1/Au における[Fe(CN)₆]^{3-/4-}の酸化還元挙動の観察
 - 4.3.2.1 2 mM K₃[Fe(CN)₆]水溶液中における IL1/Au の CV-SEIRAS 測定
 - 4.3.2.2 0.1 M NaClO₄水溶液中における Fe@IL1/Au の CV-SEIRAS 測定
- 4.4 結論
- 参考文献

第5章：選択的な一酸化窒素捕捉能を有する Co(III)錯体修飾電極の構築及び その一酸化窒素に対する反応性の評価 ... 105

- 5.1 緒言
- 5.2 実験
 - 5.2.1 薬品等
 - 5.2.2 測定機器
 - 5.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR スペクトル)
 - 5.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)
 - 5.2.2.2.1 KBr 錠剤法
 - 5.2.2.2.2 赤外反射吸収分光スペクトル (IR (RAS)スペクトル)
 - 5.2.2.2.3 各種溶媒中における Co 錯体の赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)
 - 5.2.2.3 各種溶媒中における Co 錯体の電極のサイクリックボルタンメトリー (CV)
 - 5.2.2.4 Co 錯体修飾 Au 電極のサイクリックボルタンメトリー (CV)
 - 5.2.3 選択的な NO 反応性を示す Co 錯体の合成
 - 5.2.3.1 2-Mercapto-N-[2-(2-mercapto-2-methyl-propionylamino)-ethyl]-2-methyl-propionamide (H₄L)の合成
 - 5.2.3.1.1 2-Benzylsulfanyl-2-methyl-propionic acid (**12**)
 - 5.2.3.1.2 2-Benzylsulfanyl-N-[2-(2-benzylsulfanyl-2-methyl-propionylamino)-ethyl]-2-methyl-propionamide (**13**)
 - 5.2.3.1.3 (H₄L)の合成
 - 5.2.3.2 N₂S₂型 Co 錯体 (Na[CoL] ... Co 及び PPh₄[CoL] ... Co') の合成
 - 5.2.3.3 Co の同定

- 5.2.3.4 **Co'**の同定
- 5.2.4 イオン液体修飾電極を利用した Co 錯体修飾電極の作製
 - 5.2.4.1 イオン液体修飾 Au 電極の作製
 - 5.2.4.2 **IL1/Au** 上への Co の導入
- 5.2.5 Co 錯体の NO 分子に対する反応性
 - 5.2.5.1 Co 錯体の NO 分子に対する反応性
 - 5.2.5.1.1 IR 測定による **Co'**の NO ガスに対する反応性の検討
 - 5.2.5.1.2 **Co** の NO に対する反応性
 - 5.2.5.2 **Co@IL1/Au** の NO ガスに対する反応性
 - 5.2.5.3 水溶液中における **Co@IL1/Au** の NO 分子に対する反応性と感度
 - 5.2.5.3.1 NO ガスの精製
 - 5.2.5.3.2 NO 飽和水溶液 (1.9 mM NO 水溶液) の調整
 - 5.2.5.3.3 希薄 NO 水溶液中における **Co@IL1/Au** の CV 測定
- 5.3 結果と考察
 - 5.3.1 N2S2 型 Co 錯体のキャラクタリゼーション
 - 5.3.1.1 **Co** 及び **Co'**の各種溶媒への溶解性
 - 5.3.1.2 AN の異なる溶媒中における IR 測定による Co 錯体のキャラクタリゼーション
 - 5.3.1.3 AN の異なる溶媒中における CV 測定による Co 錯体のキャラクタリゼーション
 - 5.3.2 **Co@IL1/Au** のキャラクタリゼーション
 - 5.3.2.1 IR-RAS 測定による **Co** の電極上への修飾の検討
 - 5.3.2.2 電気化学測定による **Co@IL1/Au** のキャラクタリゼーション
 - 5.3.2.2.1 **Co@IL1/Au** の電気化学的性質
 - 5.3.2.2.2 **Co@IL1/Au** の表面被覆率
 - 5.3.2.3 CV 測定前後における **Co@IL1/Au** の IR-RAS スペクトル変化
 - 5.3.3 **Co@IL1/Au** の NO に対する反応性
 - 5.3.3.1 IR 測定による **Co@IL1/Au** の NO ガスに対する反応性の検討
 - 5.3.3.2 CV 測定による **Co@IL1/Au** の NO ガスに対する反応性の検討
 - 5.3.3.3 CV 測定による **Co@IL1/Au** の水溶液中の NO 分子に対する反応性と感度の検討
- 5.4 結論
- 参考文献

第6章：イオン液体を利用した酸素捕捉能を有する非ヘム型鉄二核錯体修飾電極の
構築とその酸素活性化能の評価 ... 135

6.1 緒言

6.2 実験

6.2.1 薬品等

6.2.2 測定機器

6.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR スペクトル)

6.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

6.2.2.2.1 KBr 錠剤法

6.2.2.2.2 赤外反射吸収分光スペクトル (IR (RAS)スペクトル)

6.2.2.3 紫外可視吸収スペクトル(UV-vis スペクトル)

6.2.2.4 エレクトロスプレーイオン化法-時間飛行型-質量スペクトル
(ESI-TOF MS スペクトル)

6.2.2.5 X線結晶構造解析

6.2.2.6 鉄二核錯体のサイクリックボルタンメトリー

6.2.2.7 鉄二核錯体修飾 Au 電極のサイクリックボルタンメトリー

6.2.2.8 回転リング-ディスク電極 (RRDE) を用いた電気化学測定

6.2.2.9 RRDE の特徴

6.2.2.10 捕捉率(*N*)の理論値

6.2.2.11 捕捉率 (*N*) の実験値

6.2.2.12 RRDE の洗浄

6.2.2.13 Au ディスク電極の表面積算出

6.2.2.14 リング電極の設定電位

6.2.2.15 RRDE を利用した酸素還元能の評価

6.2.3 Au 電極上に修飾するための錯体合成に用いる配位子 2,6-[Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol (TPPMP)の合成と同定

6.2.3.1 2-Methyl-6-pivalamidopyridine (MPP) (14)

6.2.3.2 2-Bromomethyl-6-pivalamidopyridine (BPP) (15)

6.2.3.3 2-Phthalimidomethyl-6-pivalamidopyridine (PPP) (16)

6.2.3.4 2-Aminomethyl-6-pivalamidopyridine (APP) (17)

6.2.3.5 2-Dibromomethyl-6-pivalamidopyridine (DBPP) (18)

6.2.3.6 2-Carbaldehyde-6-pivalamidopyridine (CAPP) (19)

6.2.3.7 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (BPA) (20)

6.2.3.8 2,6-Bis(chloromethyl)-*p*-cresol (BCC) (21)

6.2.3.9 2,6-[Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-Methylphenol
(TPPMP) (22)

6.2.4 TPPMP を用いた[Fe^{II}₂(TPPMP)(PhCOO)₂]OTf 錯体合成 ... Fe₂

6.2.5 イオン液体修飾 Au 電極の作製

6.2.5.1	IL1 もしくは IL2 の蒸着 Au 電極への修飾
6.2.5.2	IL1 もしくは IL2 の RRDE の Au ディスク電極への修飾
6.2.6	各種イオン液体修飾 Au 電極上への鉄二核錯体の導入
6.2.7	Fe ₂ @IL2/Au におけるイオン液体 (IL2) の架橋
6.3	結果と考察
6.3.1	Fe ₂ の同定
6.3.1.1	IR 測定による Fe ₂ の同定
6.3.1.2	UV-vis スペクトル測定による Fe ₂ の同定
6.3.1.3	CV による Fe ₂ の同定とキャラクターゼーション
6.3.1.4	単結晶 X 線構造解析による Fe ₂ の同定
6.3.2	Fe ₂ @IL1/Au のキャラクターゼーション
6.3.2.1	IR (RAS) 測定による Fe ₂ の IL1/Au 上への修飾の検討
6.3.2.2	CV 測定による Fe ₂ の IL1/Au 電極上への修飾の検討
6.3.2.3	CV 測定による Fe ₂ @IL1/Au における Fe ₂ の表面被覆率の見積もり
6.3.2.4	IR (RAS) 測定による Fe ₂ の IL2/Au 上への修飾の検討
6.3.2.5	CV 測定による Fe ₂ の IL2/Au 電極上への修飾の検討
6.3.2.6	CV 測定による Fe ₂ @IL2/Au における Fe ₂ の表面被覆率の見積もり
6.3.2.7	IR (RAS) 測定による Fe ₂ @poly-IL2/Au における錯体閉じ込め効果の評価
6.3.2.8	CV 測定による Fe ₂ @poly-IL2/Au における錯体閉じ込め効果の評価
6.3.2.9	CV 測定による Fe ₂ @poly-IL2/Au における Fe ₂ の表面被覆率の見積もり
6.3.3	酸素飽和水溶液中における電気化学測定による錯体の酸素との反応性の検討
6.3.3.1	CV 測定による各種電極の酸素との反応性
6.3.3.2	RRDE を利用した LSV 測定による各種電極の酸素還元能の評価
6.4	結論
	参考論文

第 7 章 総括	... 187
著者発表の論文	... 190
謝辞	... 191

第1章：序論

はじめに

「安価で高機能なものづくり」は多くの研究者や技術者にとっての最大の目標の一つであると考えられる。ものづくりに励む者にとって「高機能」な製品や材料を創出することは最大の誇りであり、誉とされ、ものづくりに取り組むうえで最も重要視されるべき点であると考えられる。その一方で、「安価」であることは容易に手に入ることであり、その製品であれ、原材料であれ、安定して世の中に供給できるということである。従って、社会的、経済的な側面を考慮すれば「安価」なものづくりを実現することは研究者、特に技術者にとっては「高機能」なものづくりと同等に重要な使命であるとは私は考える。

近年注目を集めている技術の一つに燃料電池車（FCV）が挙げられるが、その普及を妨げる要因の一つが車体価格（700万円程度）である。まさに、近年を代表する次世代を担う「高機能」なものづくりの一つではあるが、非常に高価なものづくりによる産物であることは明らかである。FCVが高価である原因の一つに、電極触媒となるPtの利用が挙げられる。Ptは燃料電池の電極触媒として非常に優れた材料であり、水素極では水素のプロトン化、空気極では酸素の4電子還元を効率的に触媒するが、高価な希少金属であるため燃料電池を安価に製造することは困難である。従って、我が国では（独）新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）によってPt使用量を2015年から2020年までの間に現在の10分の1に低減する取り組みが提示されている。その一環としてPtナノ粒子を用いた研究がある。このような研究はPtが有する本来の触媒能を極限まで引き出すことによって単位重量当たりの性能を向上させることを目的とし、その使用量の低減し、触媒価格の引き下げを図るというものである。こうした取り組みは燃料電池の電極触媒の開発だけにとどまらず、同じく希少金属を利用するその他の有用な触媒材料の開発にも波及しつつある。これに対して、Ptなどの希少金属を一切利用しない代替材料によって価格を引き下げるという考え方もある。ありふれた金属（卑金属）や分子材料などの安価で一般的な材料を用いることで代替材料を開発し根本的な問題の解決を図るというものである。生体内に存在する酵素においては、鉄や銅等の卑金属を含む酵素が様々な触媒反応を穏和な条件下で達成している。近年では酵素の活性中心を模倣したモデル錯体による触媒材料の研究が進んでおり、希少金属を利用した触媒材料に代わる材料として注目されている。しかし、こうした酵素機能を模倣したモデル錯体の多くは、酵素機能の核となる活性中心のみを取り出してきたような構造であるため、非常に不安定であり、単に電極材料などの表面に塗布しただけでは、実用化に耐えうる材料となりえないことが懸念されている。従って、こうした分子材料を実用化する上で、これらの分子材料を安定に利用するための「反応場」となりうる環境を材料表面に構築する必要があると考えた。近年では、高分子やイオン液体などの材料を担体表面に修飾し、分子材料を固定するための「バインダー」として扱う研究も行われている。こうした材料表面では「バインダー」が作り出

す種々の相互作用によって不安定な分子材料の安定化が期待される。実際に、酵素の活性中心は疎水的なポケットの中に位置しており、活性中心に対する水分子や酸素分子などの外部分子からの過度なアクセスを制限している。こうした酵素が有する疎水性ポケットの様な環境を種々の「バインダー」分子によって担体材料表面に再現することができれば、安定にモデル錯体を運用でき、より効果的な分子材料として利用できると考えた。

本研究では、担体材料表面に機能性を付与するためのモデル錯体を効果的に固定化するための新たな方法を考案した。その方法とは、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金属錯体のその電極表面へ固定化するというものである。この様な手法を研究することで、高価な材料に頼ることなく、高機能な材料開発を進展させ、「安価で高機能なものづくり」に寄与できると考えている。

1.7 イオン液体

イオン液体とは、一般的には室温において液体の塩のことを指しており、様々なカチオンとアニオンの組み合わせから構成されている¹⁾。代表的なカチオンとしては、ピリジニウムやイミダゾリウム、ホスホニウム、アンモニウムカチオンなどが挙げられる (Figure 1-1)。またアニオンとしては、halide や triflate、hexafluorophosphate、tetrafluoroborate などのフッ素系のアニオンが挙げられる (Figure 1-2)。特にフッ素系のアニオンが多く用いられる理由には、負電荷の非局在化によってイオン間に働くクーロン相互作用が減少しイオン液体の融点や粘度が低くなることなどが挙げられる²⁾。Figure 1-1 のようにイオン液体を構成するカチオンもしくはアニオンが通常の塩に比べて嵩高い構造を有していることは、イオン液体が室温付近において液体状態を保てる要因の1つである²⁾。

また、先に示したカチオン (ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム、アンモニウム) を含むイオン液体を合成する際には、第三級アミンもしくは、第三級ホスフィンをハロゲン化アルキルで四級化するという方法が一般的である (Scheme 1-1)²⁾。また、このように合成されたイオン液体のアニオンはハロゲンであるが、上述のアニオン (triflate、hexafluorophosphate、tetrafluoroborate) を有するナトリウム塩やリチウム塩とのアニオン交換によって簡単に任意のアニオンをイオン液体に導入することができる。ただし、このようなプロセスを経て合成されたイオン液体には、アニオン交換する前のハロゲン由来の副生成物が微量に残ってしまい、目的のイオン液体が高純度で手に入らないという問題が指摘されている²⁾。このような問題を解決するために、アミン系イオン液体では中和法 (Scheme 1-2)³⁾をはじめとする様々な合成法が研究されている。それ以外にも、イオン液体に新たな機能を付加させるといった観点から様々なイオン液体(磁性を有するもの^{4,5)}や、生分解性を指向したアミノ酸構造を有するもの⁶⁾が開発されている (Scheme 1-3, 4)。

イオン液体には室温において液体であるという特徴以外にも様々な有意な性質を併せ

持つ。その主なものとして、高導電性、不燃性、広電位窓、低粘性、低蒸気圧、化学的安定性などが挙げられる²⁾。こうした性質から、リチウムイオン二次電池⁷⁾、色素増感型太陽電池⁸⁾や燃料電池⁹⁾の電解質としての研究や反応溶媒としての研究が盛んに行われている¹⁰⁾。更には、液体望遠鏡(液体の上に銀などを堆積させて鏡とした望遠鏡)を作製するに当たって、その液体にイオン液体を用い、ほぼ0の低蒸気圧という特性を生かして月面での運用を目指す研究¹¹⁾や、薬剤としてイブプロフェンを対アニオンにもつイオン液体と様々なシリカからイオノゲルを合成し、ドラッグデリバリーシステムへの応用を見据えた研究¹²⁾などユニークな研究も行われている。さらに、イオン液体中においては不安定な酸素ラジカル種が安定化するという知見¹³⁾や二酸化炭素や酸素の還元に必要な活性化エネルギーが低減するという知見¹⁴⁾が明らかにされている。こうした特性を利用することで、不安定な触媒材料を安定させつつ、その反応に必要な活性化エネルギーを低減するという媒体を開発することも期待される。以上のように、イオン液体は様々な分野において応用研究が行われており、カーボンナノチューブなどに並ぶ将来的に大きな可能性を秘めた材料の1つである。

1.8 分子修飾による材料表面のナノ界面制御

ナノ界面制御とは種々の材料表面などの構造をナノレベルでコントロールする技術であり、材料表面の形状や分子修飾などによってその機能性を向上させたり、全く新しい機能性を付与したりするための方法として認識され始めている。広義には材料表面の濡れ性や潤滑性など機械的な特性を制御することもナノ界面制御技術に含まれるが、本研究では主に機能性分子の表面修飾による機能性付与に注目した。

近年、分子を電極表面上に修飾する研究が盛んに行なわれている¹⁵⁻²³⁾。特に、酸化還元活性な有機化合物や金属錯体を Au などの電極に修飾する研究は、主に電子工学の分野においてメモリーデバイスやセンサーなどへの応用が期待されている¹⁸⁻²³⁾。

Polychlorotriphenylmethyl (PTM) 誘導体を Au 電極に修飾した系では、Au 電極上に修飾された PTM 誘導体が酸化還元に伴ってラジカル状態とアニオン状態を可逆的に相互変換することを確認している (Figure 1-3)¹⁹⁾。またメモリーデバイスへの応用を目的とした研究として、porphyrin 系の Fe 及び Zn 錯体を修飾し、その酸化還元における電子移動速度について検討した研究が報告されている²⁰⁾。その他にも、非ヘム型二核 Fe 錯体を金電極上に修飾させることで、酸素を可逆的に吸脱着可能となり、ヘムエリスリン様の挙動が観測された報告がある (Figure 1-4, 5)²¹⁾。このように、電極表面に様々な分子を修飾する研究は多種多様なデバイスへの開発につながると考えられる。しかし、これまでの研究例ではいずれも物質を修飾する際に、その分子自身の化学的構造を改変する必要があった。実際に、電極上への修飾前後で、修飾された分子の化学的特性が変化したという報告もある²¹⁾。

1.9 イオン液体の薄膜層によるナノ界面制御

イオン液体を用いたナノ界面制御を不均一系の触媒に応用したものがある²⁴⁻³³⁾。これらの研究では、担体となるシリカや粘土鉱物をイオン液体の薄膜層で覆い、そのイオン液体の薄膜層中へ触媒能を有する錯体を導入している。こうした不均一触媒を用いることにより、導入した錯体の触媒能の向上や選択性の変化が見られることが報告されている。こうしたイオン液体の薄膜層を利用した研究における、イオン液体薄膜層の作製方法はおよそ2種類に大別される。一つは単純にイオン液体を担体表面に物理吸着させて薄膜層とする手法である²⁴⁻²⁷⁾。もう一方は、イオン液体の構造を一部改編し、担体表面に化学結合を介して修飾させて薄膜層とする手法である²⁸⁾。化学結合を介した手法では、担体の種類によってイオン液体構造中に導入される置換基が決まっている。シリカや金属酸化物など、いわゆるセラミックス系の材料に分類されるものに対して修飾する際には、イオン液体構造にトリエトキシシリル基の様なシランカップリング剤として働く官能基が導入される (Figure 1-6)²⁹⁾。また、グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素材料に対しては、イオン液体構造にアミノ基やヒドロキシル基を導入し、強酸で処理し炭素材料表面に形成された官能基と反応させることで、アミド結合やエステル結合を介して修飾させている (Figure 1-7)³⁰⁾。さらに、Au や Ag などの金属表面に対しては、イオン液体構造にチオールやジスルフィドなどの官能基を導入することで金属-硫黄結合を形成させることでイオン液体を修飾している (Figure 1-8)³¹⁾。

まず初めに、イオン液体を物理吸着によって担体表面に修飾し、薄膜層とした研究例について紹介する。Sievers 氏らは、シリカの微粒子表面をイオン液体の薄膜層で覆い、その中に Pd 錯体を導入することで、アニリンとスチレンを反応させる際の触媒能が向上することを報告している (Figure 1-9)²⁴⁾。この原因について著者らは、Pd 錯体の移動性がイオン液体中へ取り込まれた際に低下したためであると結論付けている。また Castillo 氏らは、薄膜構造を有した種々の鉱物の表面をイオン液体の薄膜層で覆い、その中に Cu 錯体を導入する研究を行っており、シクロプロパン化反応において、生成物の *trans/cis* 及びエナンチオ選択性に変化が見られることを報告している (Figure 1-10)²⁵⁾。この結果に対して著者らは、形成されたイオン液体の薄膜層が非常に薄いため、イオン液体中に取り込まれた基質の移動性が制限されたためではないかと結論付けている。

次に、イオン液体を化学結合によって担体表面に修飾し、薄膜層とした研究例について紹介する。Wang 氏らはカーボンナノチューブの表面にアミド結合を介してイミダゾリウム型イオン液体を修飾し、その表面に Au ナノ微粒子を固定することで、電気化学的な酸素還元能が向上することを報告している (Figure 1-11)³²⁾。この結果に対して著者らは、イオン液体をナノチューブ表面に修飾することで Au ナノ微粒子の凝集が抑制され、より分散した状態で固定されるためであると述べている。Li 氏らはシリカ微粒子の表面にイミダゾリウム型イオン液体を化学修飾し、その表面に Pd ナノ微粒子を固定することで、ニトロベンゼンの水素化反応によるアニリン合成のための触媒を作

製している(Figure 1-12)³³⁾。この報告では、シリカの表面に Pd ナノ微粒子を修飾したのみの触媒では、アニリン合成のために 120 °C、水素圧 10 atm という厳しい条件が要求されるのに対して、イオン液体を修飾した触媒においては、30 °C、水素圧 1 atm という非常に穏和な条件でアニリンの合成が触媒されており、触媒としての機能が格段に向上している。この結果に対して筆者らは、シリカ表面に修飾されたイオン液体によって形成される疎水的かつ親水的な分子層内において基質となるニトロベンゼンと水素の効率的な拡散が促進されることで、反応性が向上したと結論付けている。このように、イオン液体の薄膜層を有する材料は様々な不均一系触媒材料に関する研究に応用されており、イオン液体の薄膜層が与える空間は基質や触媒となる材料にとって特異な反応場になりうることを示唆されている。従って、イオン液体の薄膜層によるナノ界面制御によって、様々な触媒材料の高機能化が模索され始めている。

1.10 研究背景と本テーマの戦略

1.3 項にも示したように、近年、電極や多孔質材料、多層構造を有する材料の表面にイオン液体を修飾する研究が盛んに行われており、様々な研究が報告されている²⁴⁻³³⁾。その修飾方法も様々なものが存在しており、直接材料表面にイオン液体を物理吸着によって担持させる非常にシンプルな方法²⁴⁻²⁷⁾から、材料表面の特性を利用してイオン液体自身の構造を一部改変することにより材料表面と化学結合を通して強固に修飾するといった方法²⁸⁻³³⁾まで多岐にわたる。これらの研究の目的は主に材料表面の改質(ナノ界面制御)であり、その機能性の向上もしくは新たな機能性の付与である³¹⁾。特に、機能性を付与する研究ではイオン液体を修飾した材料表面に対して、更に種々の機能性分子やナノ粒子などを導入する研究が行われている^{24, 25, 32, 33)}。直接材料表面にイオン液体を物理吸着させる方法では、その材料表面上の非常に薄いイオン液体層へ分子を溶解させることで導入している。しかし、この方法のデメリットはイオン液体が担体となる材料表面に物理吸着しているだけであり、修飾されたイオン液体が表面から流出しやすく、材料としての寿命、強度が保たれにくい点である。一方で、化学結合によって単分子膜として修飾を行った方法では、そのような問題が少ないと考えられる。しかし、従来の方法では主にイオン液体のカチオン分子が材料表面に化学結合しているため、表面に導入できる分子はアニオン性のものに制限されることもある^{34, 35)}。これは表面に修飾されたイオン液体のアニオン部分と導入する分子をアニオン交換により入れ替えるプロセスを経るためである。

本研究では、多くの研究で修飾に用いられているイオン液体がイミダゾリウム型であることに注目した。イミダゾリウム型イオン液体は合成が容易であり、一般的に広く用いられているイオン液体であるが、単分子膜として材料表面に修飾する場合、ヘッドグループが比較的小さく密に配向しやすいと考えられる。そのため、新たに導入する分子との間に働く相互作用が主に静電的相互作用だけとなり、アニオン種がより優先的に修飾される環境になるのではないかと考えた。そこで、本研究ではヘッドグル

ープがイミダゾール型より大きいホスホニウム型やアンモニウム型イオン液体を表面に修飾することで、修飾されたイオン液体分子間に機能性分子を導入するのに十分な空間が生じ、電荷に影響されることなく種々の分子を導入できるのではないかと考えた。また、電極上のホスホニウム型イオン液体分子間の空間に分子を導入することで、それらの分子が電極上である程度運動することが可能となり、均一系に近い状態で電極上に留めておくことができると考えた。さらに、これらのイオン液体は比較的長いアルキル鎖を有しており、電極上に修飾されたイオン液体層が作り出す空間は疎水的なものになると考えられる。従って、こうしたイオン液体層によって、水分子などの外部分子の電極表面への過度なアクセスを制限し、それらに対して不安定な分子材料が安定に表面に固定されると考えた。

1.11 研究の目的

本研究ではより強固なイオン液体の薄膜層を Au 電極上に形成させ、イオン液体の薄膜層へ種々の機能性分子を導入可能な反応場の構築を目指した。その研究戦略としてジスルフィド部位を有するホスホニウム型もしくはアンモニウム型イオン液体を合成し、Au 電極上に Au-S 結合を介して修飾させる (Figure 1-15)。これによって、Au 電極上に Au-S 結合を介して強固にイオン液体の薄膜層を Au 電極上に形成させることができると考えた。また、アンモニウム型イオン液体については、その 3 つのアルキル鎖の末端にオレフィンを導入しており、これを電極上で架橋、重合させることが可能となっている。これによって、電極上に固定したい分子をより効果的にイオン液体層に閉じ込め、不安定な分子材料であってもより安定に固定できると考えた。次いで、このイオン液体修飾電極上のイオン液体分子層へ、種々の錯体分子を導入する (Figure 1-16)。これによって、錯体分子と Au 電極の間に直接化学結合を形成させることなく固定化できると考えた。更に、機能性分子の化学的構造を改変することなく Au 電極上に修飾することができ、分子修飾のためのプロセスを省略できるだけでなく、機能性分子を単分子膜として電極表面に固定化した際に生じうる分子の特性の変化を軽減することができると思った。

1.6 各章の概要

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 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。

参考文献

- 1) J. F. Brennecke, R. D. Rogers and K. R. Seddon, *ACS SYMPOSIUM SERIES 975 Ionic Liquids IV Not Just Solvents Anymore*, Washington: American Chemical Society, 2005.
- 2) 北爪智哉, 北爪麻己共著, イオン液体の不思議 : 驚異の液体--何が起こり、何がで
きるか?, 東京: 株式会社工業調査会, 2007.
- 3) H. Ohno and M. Yoshizawa, *Solid State Ionics*, 2002, **154-155**, 303-309.
- 4) R. E. D. Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J.
S. Wilkes and P. Williams, *Chem. Comm.*, 2008, **4**, 447.
- 5) M. Li, S. L. D. Rooy, D. K. Bwambok, B. E. Zahab, J. F. DiTusa and I. M. Warner, *Chem.
Commun.*, 2009, 6922.
- 6) K. Fukumoto, M. Yoshizawa and H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2398.
- 7) H. Nkagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Matsumoto, H. Sakaebe
and K. Tatsumi, *GS Yuasa Technical Report*, 2006, **1**, 26.
- 8) (a) Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Miyashita, S. Mori and K. Hara, *Chem. Mater.*,
2009, **21**, 2810; (b) Y. Wang, Y. Sun, B. Song and J. Xi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*,
2008, **92**, 660; (c) D. Kuang, P. Walter, F. Nüesch, S. Kim, J. Ko, P. Comte, S. M.
Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Langmuir*, 2007, **23**, 10906; (d) D.
Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**,
7732; (e) Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel
and P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10407; (f) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E.
Moser and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13280.
- 9) (a) S. Liu, L. Zhou, P. Wang, F. Zhang, S. Yu, Z. Shao and B. Yi, *ACS Appl. Mater.
Interfaces*, 2014, **6**, 3195; (b) M. S. Miran, T. Yasuda, M. A. B. H. Susan, K. Dokko and
M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 27631; (c) T. Yasuda, S. Nakamura, Y. Honda,
K. Kinugawa, S.-Y. Lee and M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 1783; (d)
S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda and M. Watanabe, *J. Am. Chem.
Soc.*, 2010, **132**, 9764; (e) S. S. Sekhon, J.-S. Park, J.-S. Baek, S.-D. Yim, T.-H. Yang and
C.-S. Kim, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 803; (f) B. Lin, L. Qiu, J. Lu and F. Yan, *Chem.
Mater.*, 2010, **22**, 6718; (g) H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H.
Hamaguchi and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1541.
- 10) A. Kamimura and S. Yamamoto, *Org. Lett.*, 2007, **13**, 2533-1535.
- 11) E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon and S. P.
Worden, *nature*, 2007, **447**, 979.
- 12) L. Viau, C. T. Péteilh, J. M. Devoisselle, and A. Vioux, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 228.
- 13) C. P. Gonzalo, A. A. J. Torriero, M. Forsyth, D. R. MacFarlane and P. C. Howlett, *J. Phys.
Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1834.
- 14) (a) B. A. Rosen, A. S. Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I.

- Masel, *Science*, 2011, **334**, 643; (b) A. S. Barnes, E. I. Rogers, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, G. G. Wildgoose and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13709; (c) M. M. Islam and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1269-1275.
- 15) Fanny Hauquier, Jalal Ghilane, Bruno Fabre, Philippe Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2748-2749.
 - 16) R. Carlisle Chambers, Christina E. Inman, James E. Hutchison, *Langmuir*, 2005, **21**, 4615-4621.
 - 17) S. Boland, F. Barrière and D. Leech, *Langmuir*, 2008, **24**, 6351.
 - 18) K. Seo, A. V. Konchenko, J. Lee, G. S. Bang and H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2553.
 - 19) N. Crivillers, M. M. Torrent, J. V. Gancedo, J. Veciana and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5499.
 - 20) J. Jiao, I. Schmidt, M. Taniguchi, J. S. Lindsey and D. F. Bocian, *Langmuir*, 2008, **24**, 12047.
 - 21) T. Inomata, K. Shinozaki, Y. Hayashi, H. Aarii, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2008, **3**, 392.
 - 22) M. Ao, G. Xu, J. Pang and T. Zhao, *Langmuir*, 2009, **25**, 9721.
 - 23) W. Sun, X. Li, P. Qin and K. Jiao, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11294.
 - 24) C. Sievers, O. Jimenez, T. E. Muller, S. Steuernagel and J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13990.
 - 25) M. R. Castillo, L. Fousse, J. M. Fraile, J. I. Garcia and J. A. Mayoral, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 287.
 - 26) Y. S. Nanayakkara, H. Moon and D. W. Armstrong, *Applied Material & Interface*, 2010, **2**, 1785.
 - 27) E. S. Forzani, D. Lu, M. J. Leright, A. D. Aguilar, F. Tsow, R. A. Iglesias, Q. Zhang, J. Lu, J. Li and N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1390.
 - 28) B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7171.
 - 29) (a) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere and M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12932; (b) J. Wei, J. Jiao, J. Feng, J. Lv, X. Zhang, X. Shi and Z. Chen, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 6283; (c) X. He, W. Yang and X. Pei, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4615; (d) B. Xin and J. Hao, *RSC Advances*, 2012, **2**, 5141; (e) S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, F. A. Almeida Paz, L. D. Carlos, M. Pillinger, P. R. Claro, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4882; (f) L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas and P. Couvreur, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 5818; (g) Y. Zhang and C. Xia, *Appl. Catal., A*, 2009, **366**, 141; (h) Z. Wu, Z. Li, G. Wu, L. Wang, S. Lu, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 3040; (i) Q. Zhang, H. Su, J. Luo and Y. Wei, *Green Chem.*, 2012, **14**, 201.
 - 30) (a) B. Yu, F. Zhou, G. Liu, Y. Liang, W. T. S. Huck and W. Liu, *Chem. Commun.*, 2006, 2356; (b) M. J. Park, J. K. Lee, B. S. Lee, Y. W. Lee, I. S. Choi and S. Lee, *Chem. Mater.*,

- 2006, **18**, 1546; (c) Y. Zhang, Y. Shen, J. Yuan, D. Han, Z. Wang, Q. Zhang and L. Niu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 5867; (d) H. Yang, C. Shan, F. Li, D. Han, Q. Zhang and L. Niu, *Chem. Commun.*, 2009, 3880.
- 31) (a) B. S. Lee and S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1531; (b) J. J. Tindale and P. J. Ragona, *Chem. Commun.*, 2009, **14**, 1831; (c) B. S. Lee, Y. S. Chi, J. K. Lee, I. S. Choi, C. E. Song, S. K. Namgoong and S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 480.
- 32) Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, X. Xu, A. Ivaska and L. Niu, *Carbon*, 2008, **46**, 1687.
- 33) J. Li, X. Shi, Y. Bi, J. Wei and Z. Chen, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 657.
- 34) Y. Shik Chi, S. Hwang, B. S. Lee, J. Kwak, I. S. Choi and S. Lee, *Langmuir*, 2005, **21**, 4268.
- 35) N. Takahashi, H. Hata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3340.

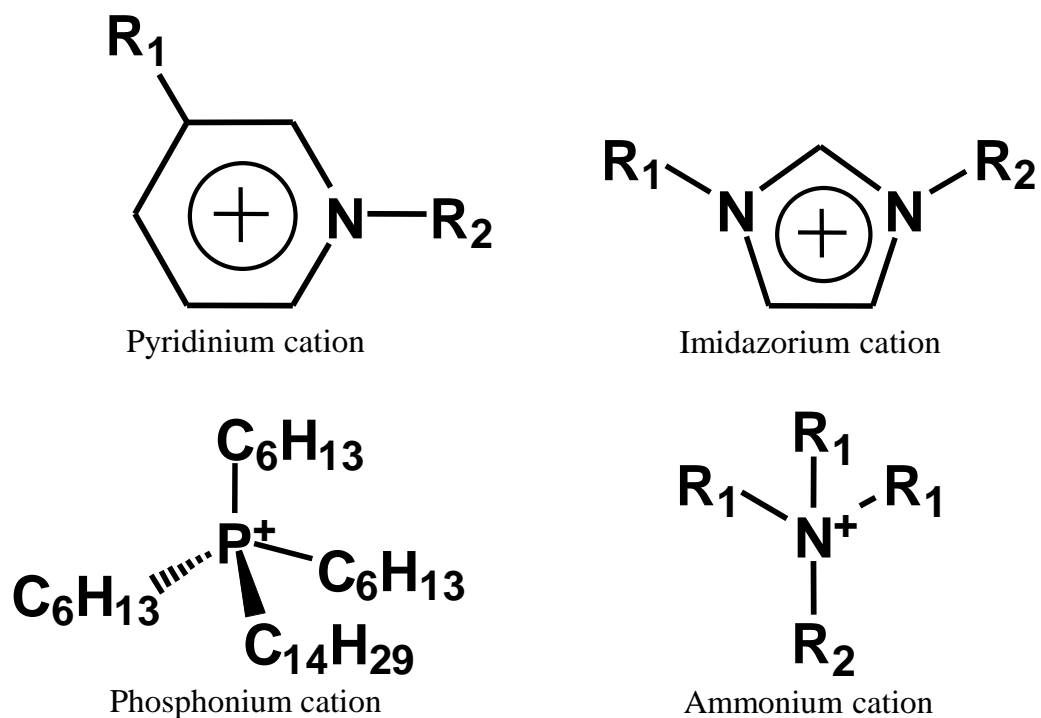


Figure 1-1. Structures of cation species used for ionic liquids (ILs).

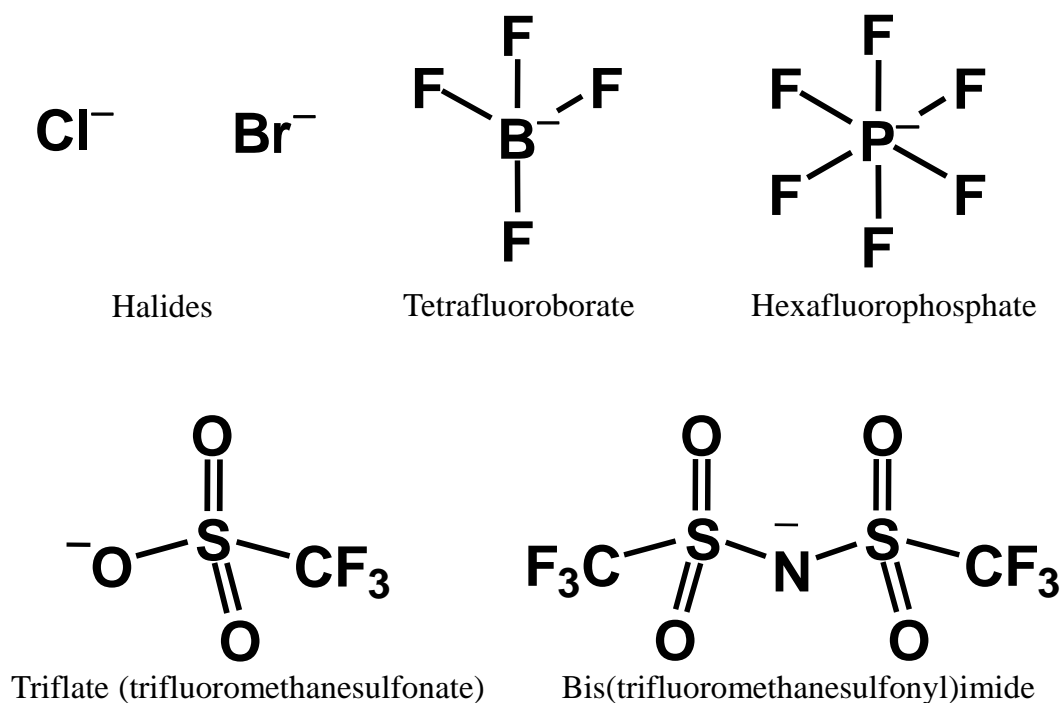
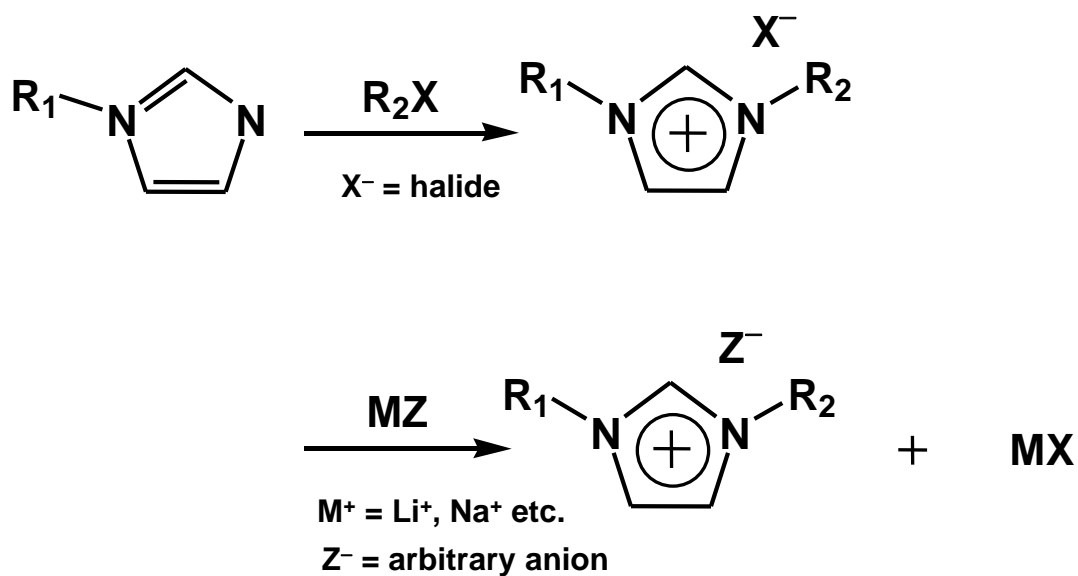
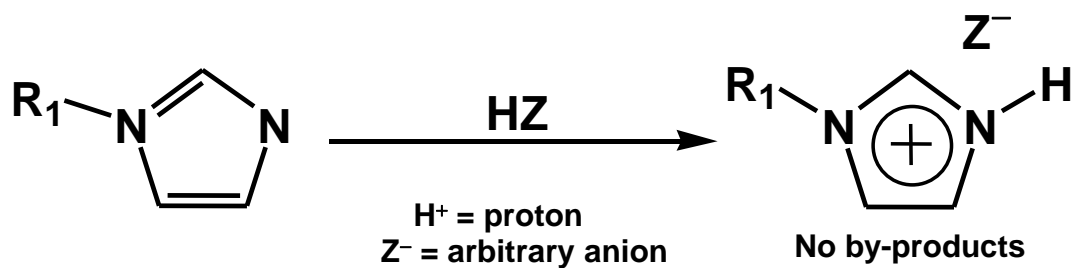


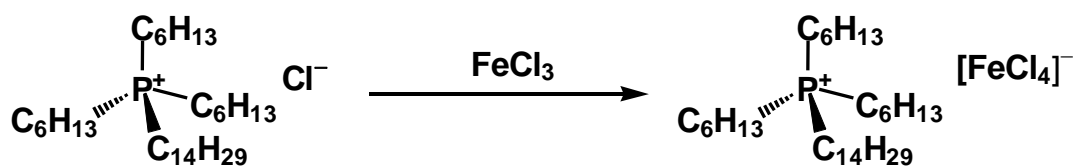
Figure 1-2. Structures of anion species used for ionic liquids.



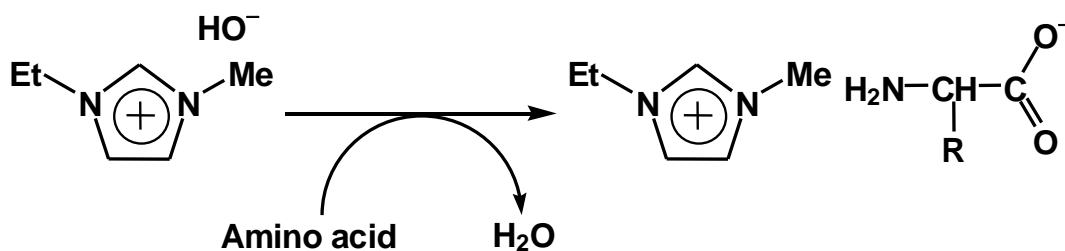
Scheme 1-1. General synthesis of ionic liquids.²⁾



Scheme 1-2. Synthesis of ionic liquids by neutralization of alkylimidazoles.³⁾



Scheme 1-3. Synthesis of ionic liquids containing transition metal complex anion.⁴⁾



Scheme 1-4. Synthesis of ionic liquids containing amino acids.⁵⁾

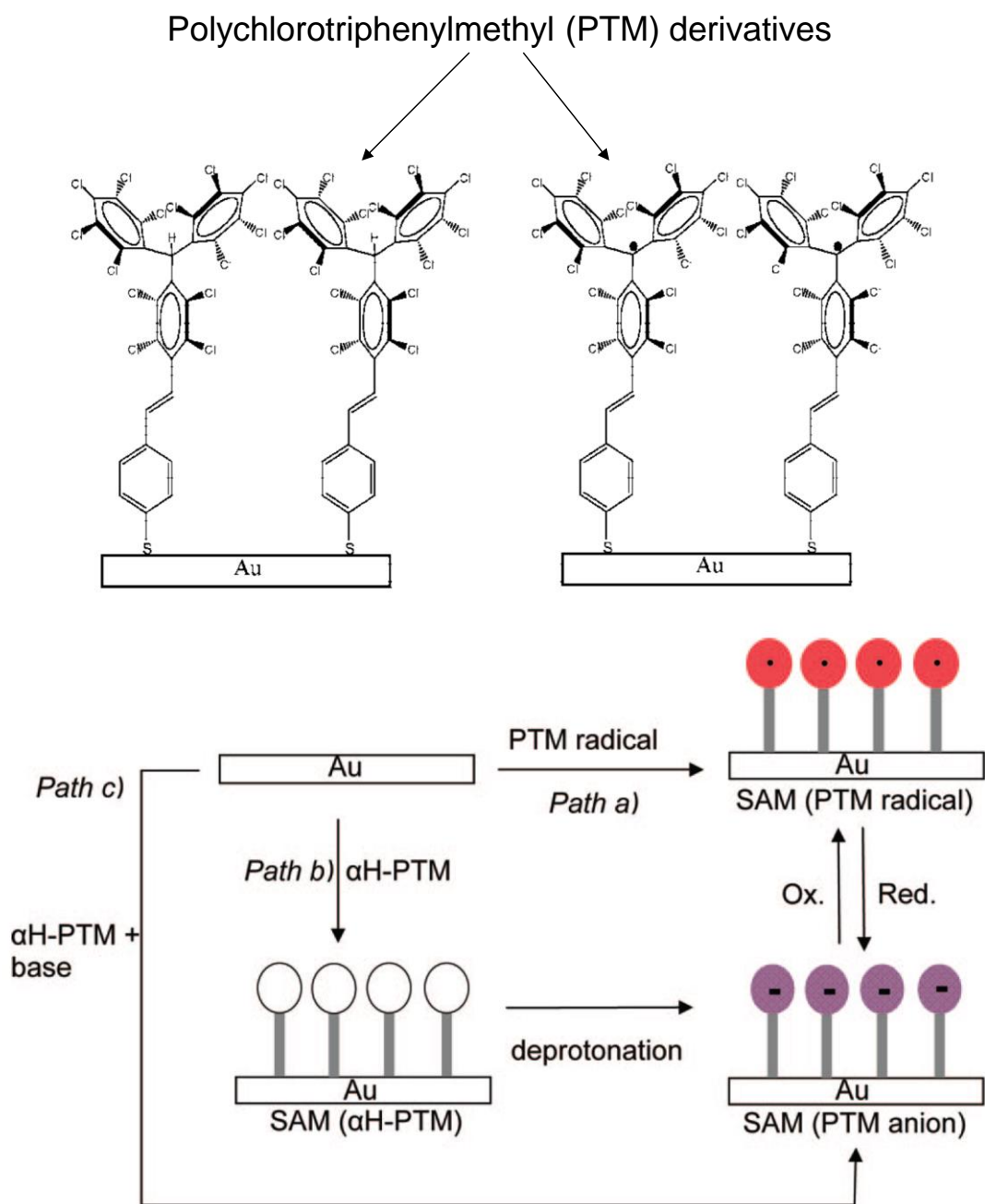


Figure 1-3. Immobilization of polychlorotriphenylmethyl derivatives on a Au.¹⁹⁾

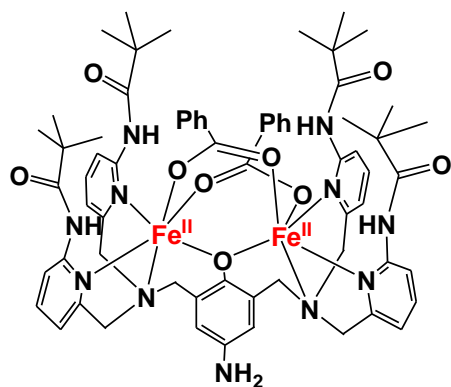


Figure 1-4. Diiron model complex modified on Au.²¹⁾

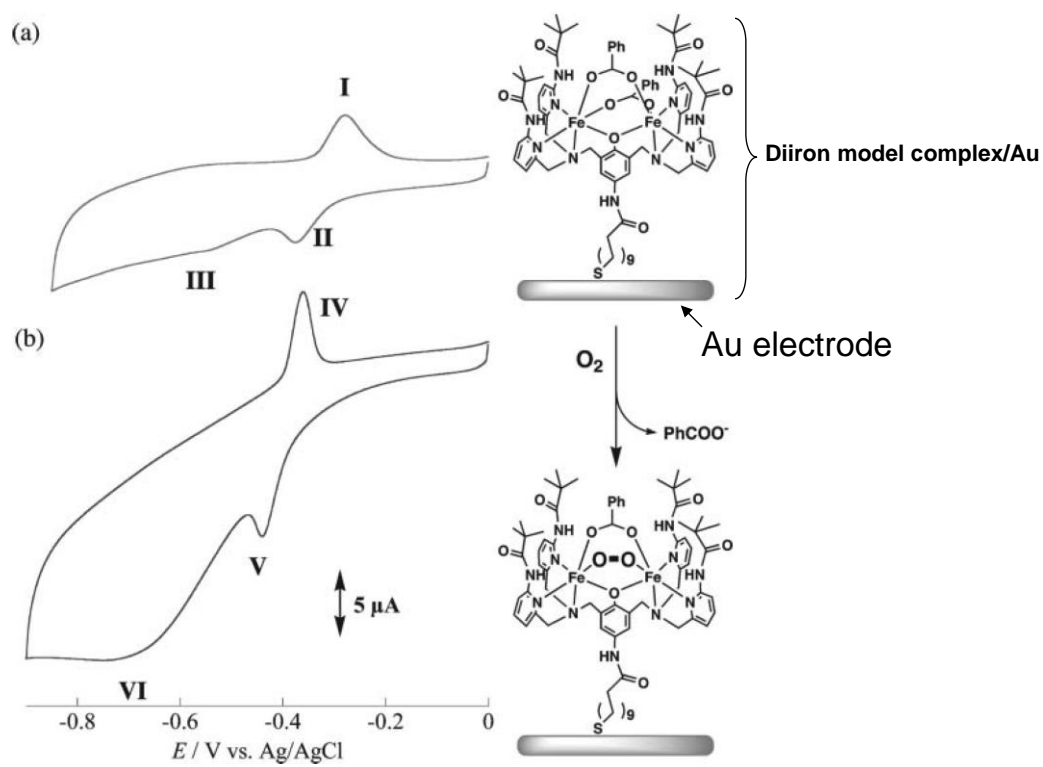


Figure 1-5. Cyclic voltammograms of model complex/Au in aqueous media (pH 6.0) under (a) Ar and (b) saturated O_2 conditions, respectively. Scan rate is 50 mV s^{-1} .²¹⁾

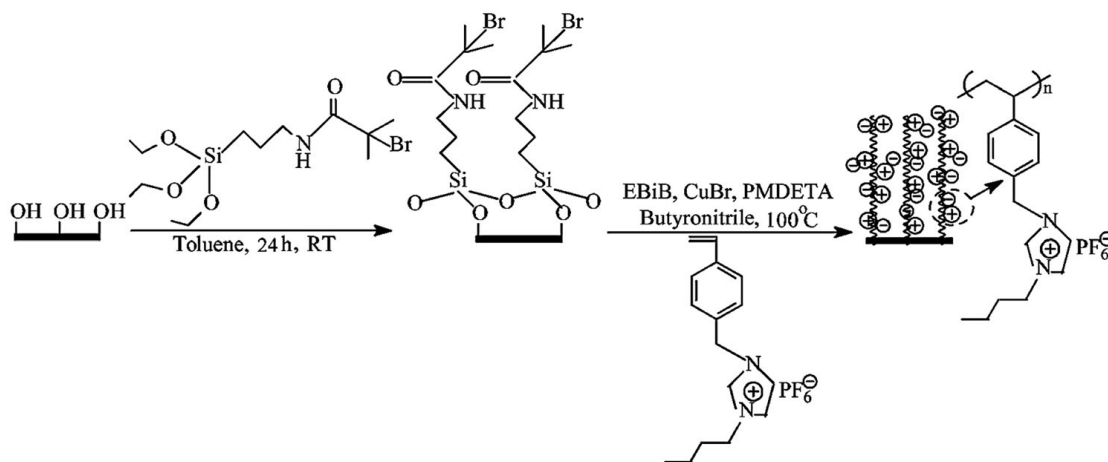
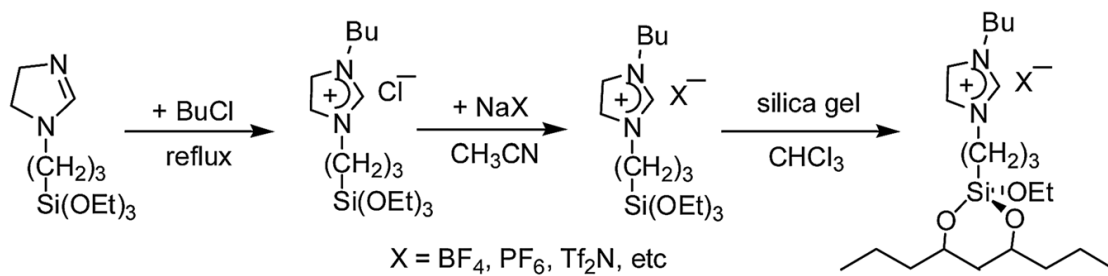


Figure 1-6. Schematic view of a construction of IL-modified silica substrate by chemisorption (Above: ref. 29a, bottom: ref. 29c).

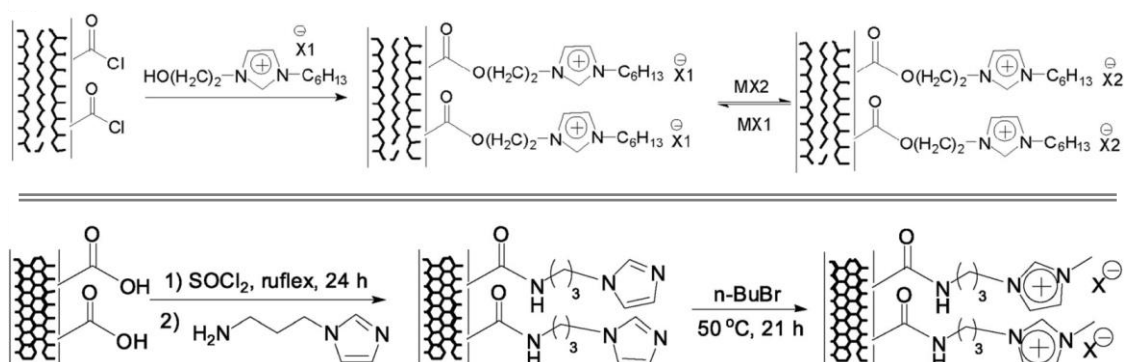


Figure S1-7. Schematic view of a construction of IL-modified carbon substrate (carbon nano-tube) by chemisorption (Above: ref. 30a, bottom: ref. 30c).

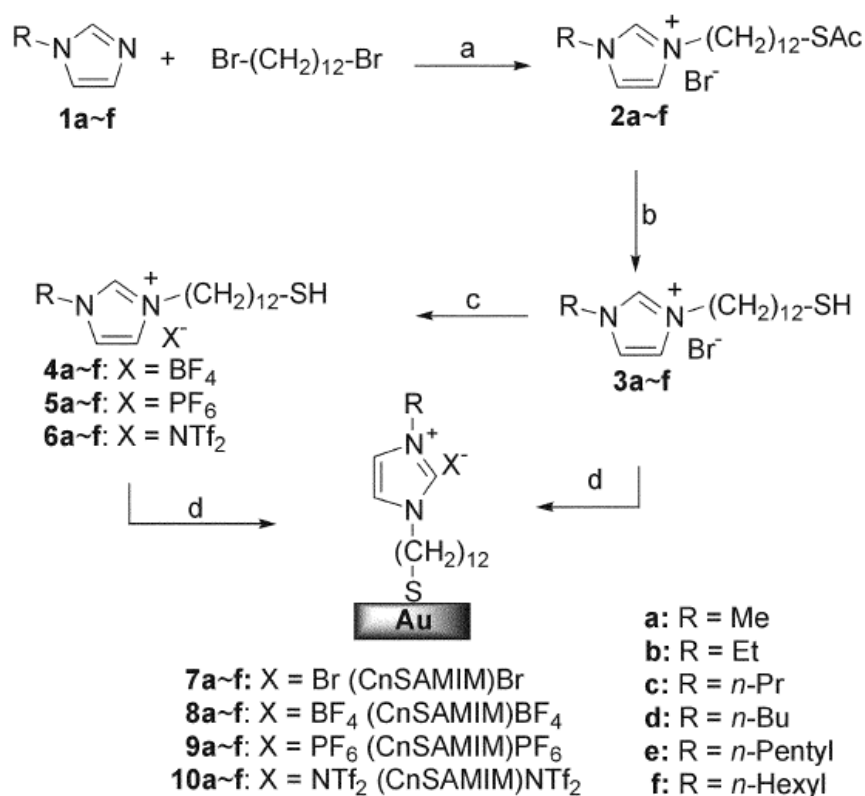


Figure 1-8. Schematic view of a construction of IL-modified metal substrate (gold) by chemisorption.^{31a)}

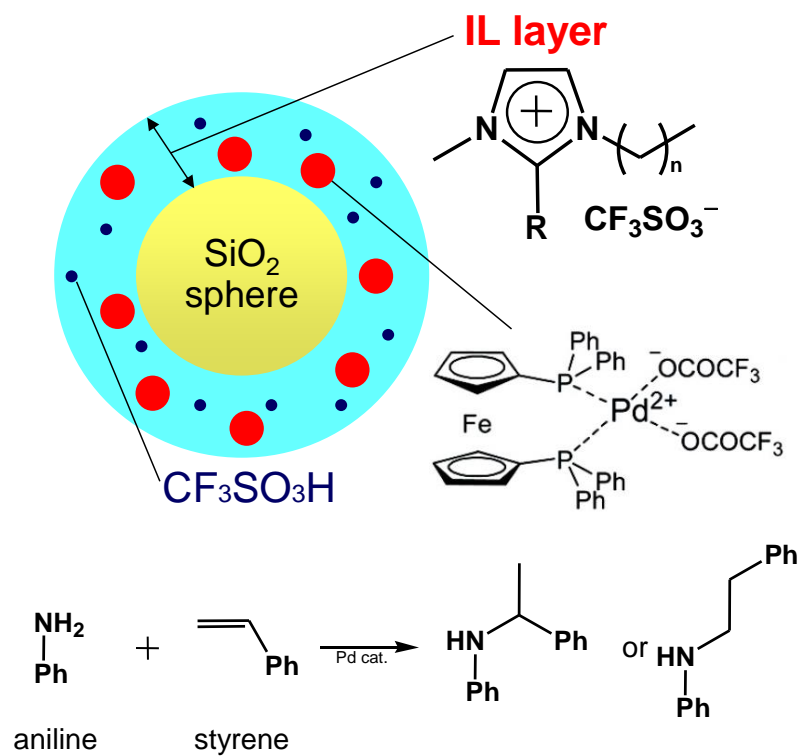


Figure S1-9. Application of ionic liquid for heterogeneous catalyst.²⁴⁾

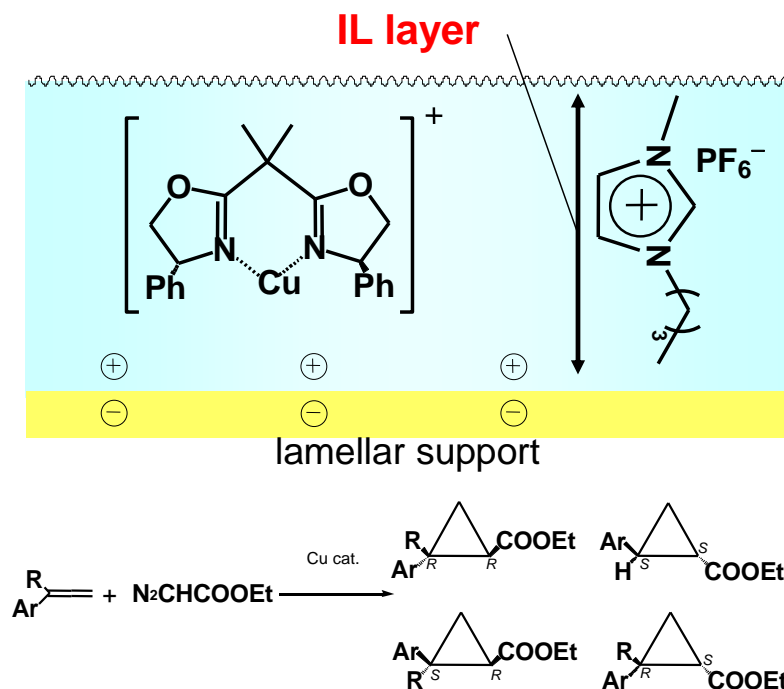


Figure 1-10. Application of ionic liquids for heterogeneous catalysts.²⁵⁾

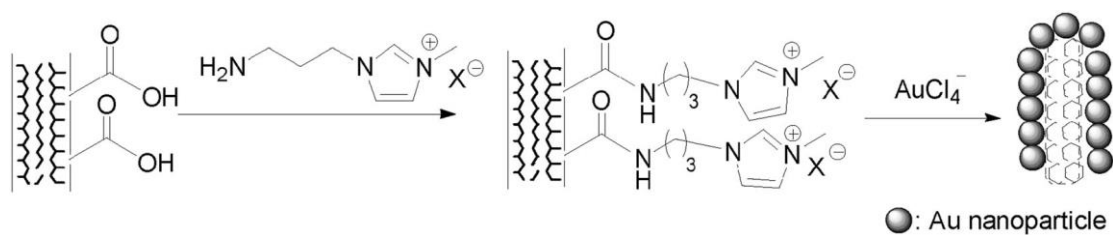


Figure 1-11. Illustration of the procedure for preparing MWCNT-IL-Au hybrids.³²⁾

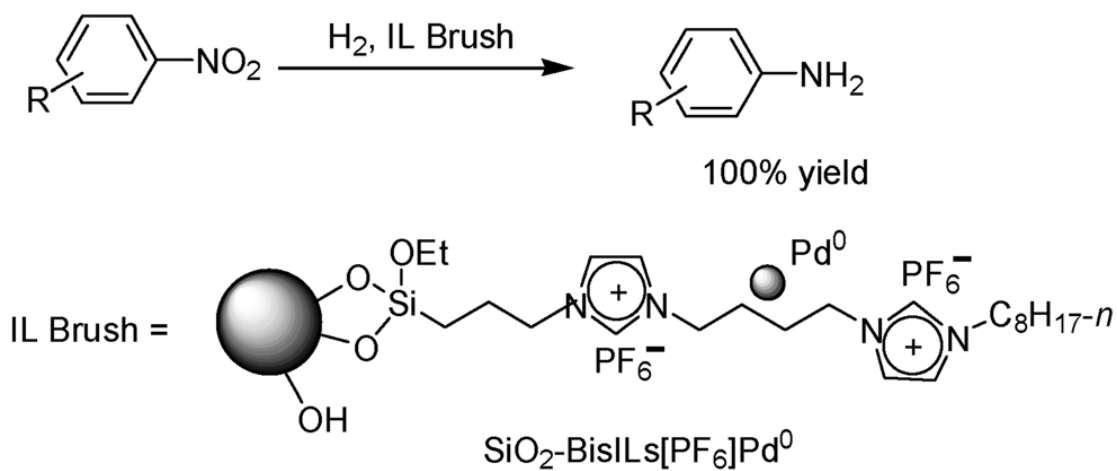


Figure 1-12. $\text{SiO}_2\text{-bisIL}[\text{PF}_6^-]^2\text{-Pd}^0$ in hydrogenation reactions of nitrobenzene.³³⁾

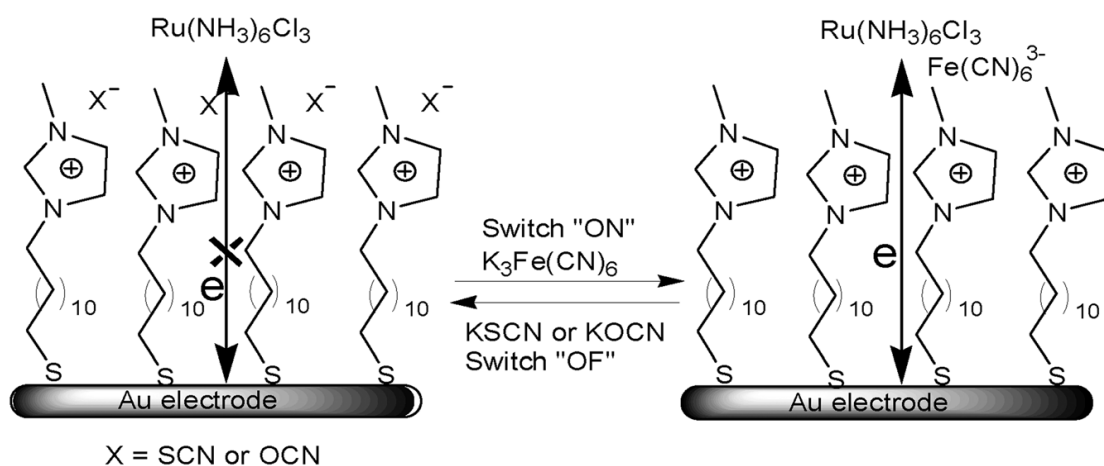


Figure 1-13. An IL-modified Au substrate by Au-S bond.³⁰⁾

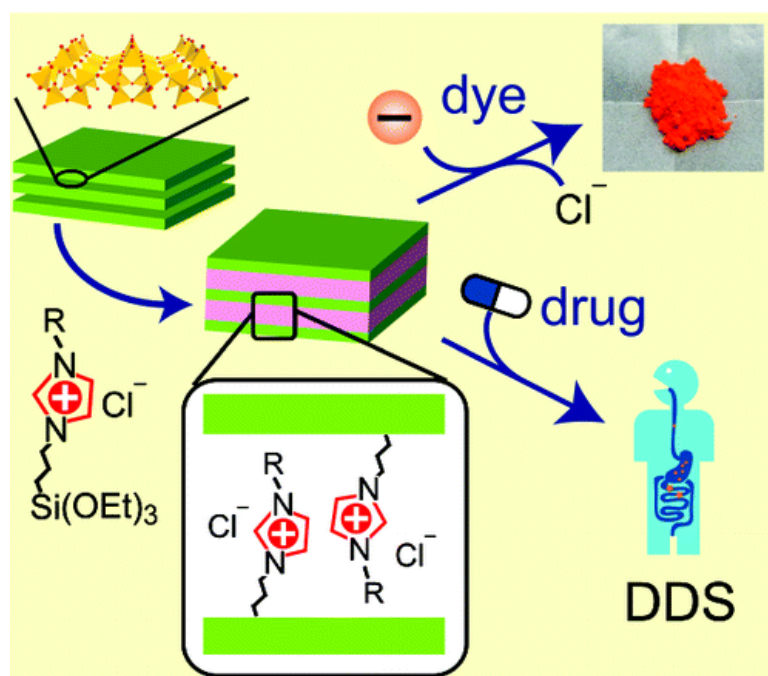
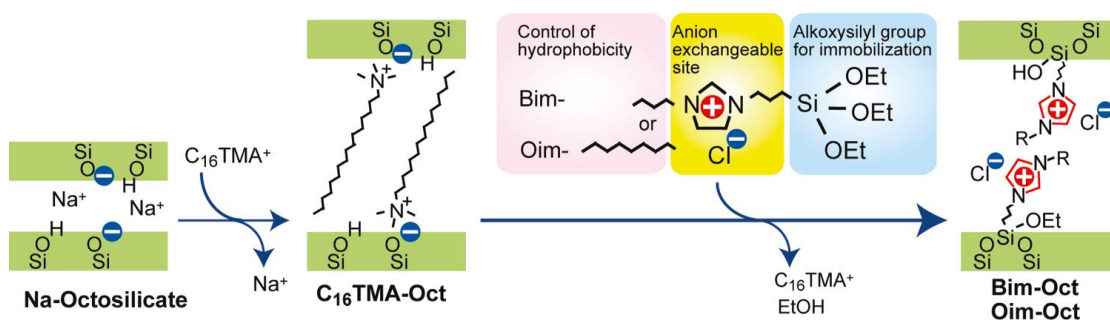


Figure 1-14. Introduction of functionalized molecule to IL-modified material and its application.³¹⁾

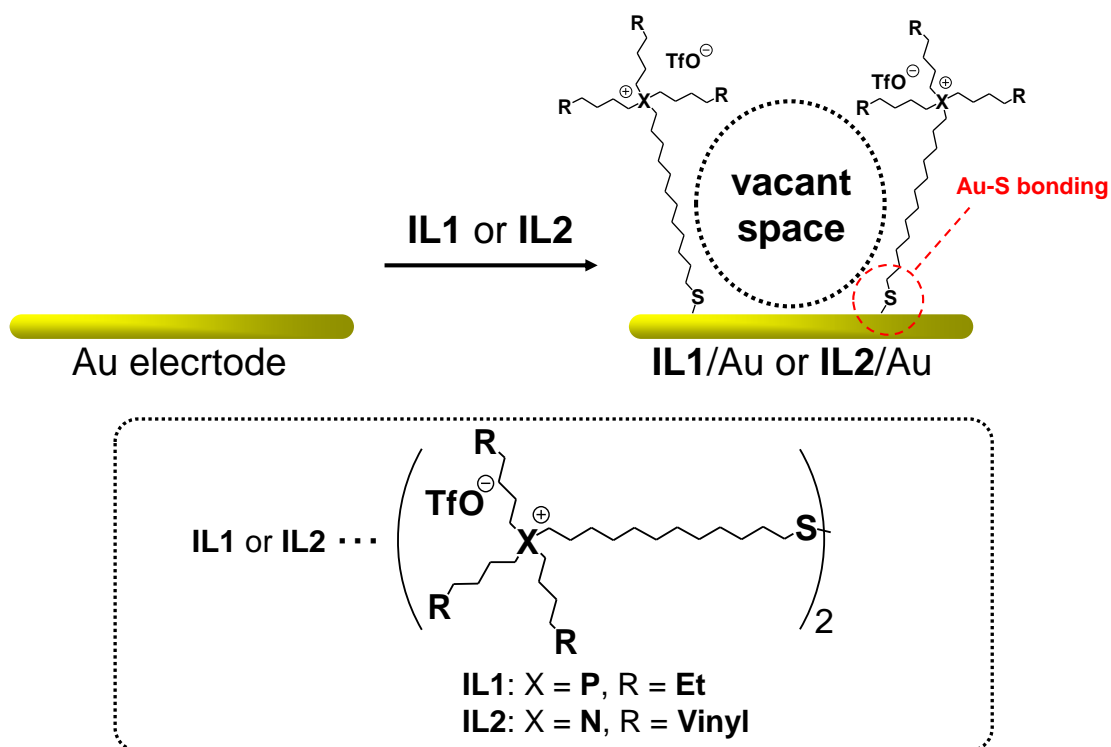


Figure 1-15. Ionic liquid monolayers on Au substrates.

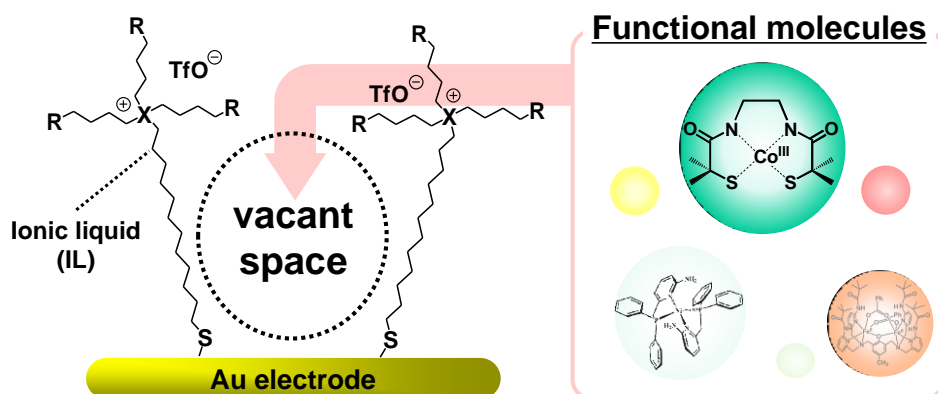


Figure 1-16. Schematic view of the complex introduced into IL layer on Au.

第2章：金電極に修飾する各種イオン液体の合成と同定

2.1 緒言

本章では、本研究に用いた3種類のイオン液体の合成とその同定について述べる。1つは一般的なホスホニウム型イオン液体である。残りの2種類は Au 電極に Au-S 結合を介して修飾するためのジスルフィド部位を有するホスホニウム型及びアンモニウム型イオン液体である。1つ目については、ホスフィンにハロゲン化アルキルを反応させて合成を行った。この方法はホスホニウム型イオン液体を合成する上で最も一般的な方法の一つである¹⁾。一方、ジスルフィドを有する2種類のイオン液体の合成については、主にメルカプトアルキルホスホニウム化合物の合成例²⁾や、イミダゾリウム型イオン液体にチオール部位を導入した報告例³⁾を参考に合成を行った。その結果、ホスホニウム型及びアンモニウム型イオン液体のアルキル鎖の一つの末端がジスルフィドによって架橋された2価のイオン液体を得た (IL1、IL2)。さらに、合成したアンモニウム型イオン液体は3つのアルキル鎖の末端にオレフィン構造を有しており、Au 電極に修飾した後、イオン液体分子間でそのオレフィンを経由してメタセシス重合させることによって架橋させることが可能となっている。この架橋によって、Au 電極上へ固定された外部分子のイオン液体層への閉じ込め効果がより効率的になると考えた。

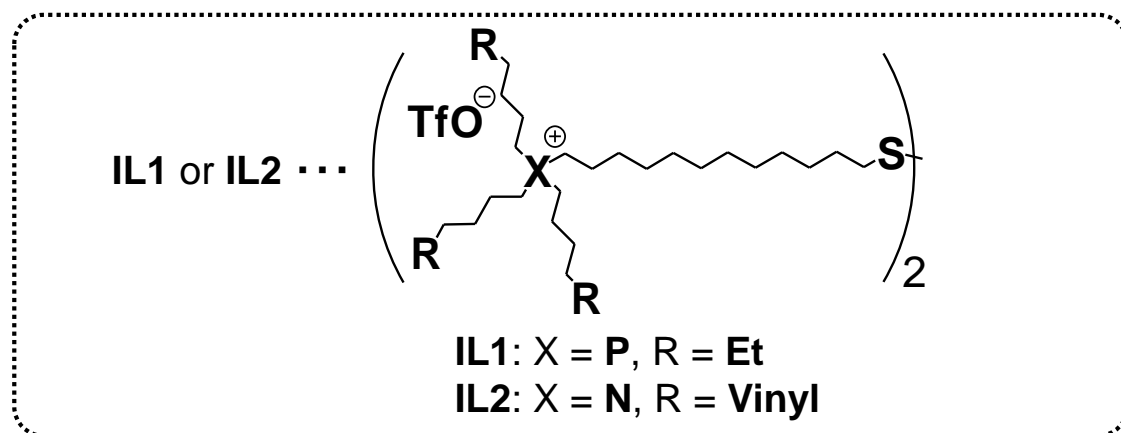


Figure 2-1. Ionic liquids synthesized in this chapter.

2.2 実験

2.2.1 薬品

試薬及び溶媒は関東化学、東京化成及び和光純薬製より一級以上のものを購入しそれ以上の精製操作なしにそのまま使用した。

2.2.2 測定機器

この章の各実験で用いた測定装置及び解析方法は以下の通りである。

2.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ スペクトル)

測定装置は、Varian Gemini 2000 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの内部基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mm のサンプルチューブ内に濃度を約 10 mM に調整した試料溶液について、積算回数を 16 回に設定し、 $\delta = -4 \sim 16$ ppm の領域で測定を行った。

2.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

2.2.2.2.1 KBr 錠剤法

測定装置は、日本分光製 Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 を使用した。分解能は 1 cm^{-1} 、積算回数は 128 回に設定し、測定領域は波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ において行った。測定試料は円筒型金属製のセルを使用し、メノウ乳鉢上で KBr に対して約 1.5~2.0 wt% になるように混合粉碎した後、Jasco MP-1 Mini Press で加圧し薄膜としたものを使用した。

2.2.2.2.2 全反射法 (ATR 法)

測定装置は、日本分光製 Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 及び ATR PRO410-S を使用した。分解能は 1 cm^{-1} 、積算回数は 128 回に設定し、測定領域は波数 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ において行い、1 回反射による測定を行った。また、ATR PRO410-S のプリズムには Ge を用いた。測定試料は合成によって得られたものをそのまま ATR PRO410-S のプリズム上に滴下して測定を行った。

2.2.2.3 エレクトロスプレーイオン化法-時間飛行型-質量スペクトル (ESI-TOF MS スペクトル)

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型)を使用した。測定試料の濃度は約 $10\text{ }\mu\text{M}$ に調整し、マイクロシリンジを用いて $600\text{ }\mu\text{l/h}$ の速度で試料溶液を噴霧させた。校

正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.4.1 を用いて処理した。

2.2.3 ホスホニウム型イオン液体の合成

3種類のイオン液体のうち、既報の合成法^{4,5)}に従って一般的なホスホニウム型イオン液体を合成した (Scheme 2-1, 2)。各段階の合成法は以下の通りである。

2.2.3.1 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (1)

Trihexylphosphine (9.06 g, 31.6 mmol) と 1-chlorotetradecane (8.77 g, 37.7 mmol) を、還流管をつけた 100 ml ニロナスフラスコに入れ、140 °C、Ar 雰囲気下で 21 時間攪拌を行った。その後、120 °C に加熱して真空ラインを用いて生成物を乾燥させることで、無色透明の粘性のある液体を得た。

Yield : 16.9 g (103 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-2): δ 0.90 (q, 12H, -CH₃), 1.20-2.00 (m, 48H, -CH₂-), 2.45 (m, 8H, -P⁺CH₂-).

IR (ATR, cm⁻¹) (Figure 2-3): 2955, 2924, 2854 (ν_{C-H}), 1465 (δ_{C-H}).

ESI-TOF MS: m/z [M-Cl]⁺ = 483.3.

2.2.3.2 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium trifluoromethanesulfonate (2)

200 ml ナスフラスコ中にアセトン (50 ml) を加え、**1** (2.58 g, 4.98 mmol) と sodium trifluoromethanesulfonate (1.03 g, 6.00 mmol) を溶解した。この溶液を室温で 6 時間攪拌した後、反応液を吸引濾過し、濾液をエバポレーターにより減圧濃縮した。得られた残渣をジエチルエーテル (75 ml) 溶解し、不純物として析出した固体を吸引濾過により濾別した。得られた濾液 (エーテル溶液) は水 (25 ml) により 6 回洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレーターにより減圧濃縮した後、得られた無色透明の粘性のある液体を真空ライン (130 °C, 2 h) で乾燥させた。

Yield : 2.75 g, (87.3 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-4): δ 0.90 (m, 12H, -CH₃), 1.20-2.00 (m, 48H, -CH₂-), 2.20 (m, 8H, -P⁺CH₂-).

IR (ATR, cm⁻¹) (Figure 2-5): 2955, 2925, 2855 (ν_{C-H}), 1457 (δ_{C-H}), 1260 (ν_{C-F}), 1153 (ν_{SO₃⁻}), 1030 (ν_{S=O}), 751 (ν_{C-S}).

ESI-TOF MS (Figure 2-6, 7): m/z [M-OTf]⁺ = 483.6, [OTf]⁻ = 149.0, [M+[OTf]⁻]⁻ = 781.5.

2.2.4 ジスルフィド部位を有したホスホニウム型イオン液体の合成

過去の文献^{2,3,6-8)}を参考に Au-S 結合を介して Au 基板に修飾可能なジスルフィドを有する新規ホスホニウム型イオン液体を合成した (Scheme 2-3)。

2.2.4.1 12-Bromododecyl(trihexyl)phosphonium bromide (3)

Ar 雰囲気下において 200 ml 三口ナスフラスコに 1,12-dibromododecane (6.01 g, 18.3 mmol) とトルエン (60 ml) を加え、1,12-dibromododecane が溶解するまで攪拌した。その後、この溶液にトルエン (60 ml) に溶解した trihexylphosphine (5.23 g, 18.3 mmol) を、滴下漏斗を用い、2 時間かけて滴下した。得られた混合物を 68 時間、室温、Ar 雰囲気下で攪拌後、エバポレーターを用い減圧濃縮した。得られた粘性の高い黄色油状物をシリカゲルカラム (酢酸エチル : メタノール = 9 : 1) によって分離した。目的物を含むフラクションをエバポレーターによって減圧濃縮、乾燥させることで薄黄色透明の粘性のある液体を得た。

Yield : 5.21 g, (46.3 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-8): δ 0.90 (m, 9H, -CH₃), 1.20-2.30 (m, 44H, -CH₂-), 2.45 (m, 8H, -P⁺CH₂-), 3.42 (t, 2H, BrCH₂-).

IR (ATR, cm⁻¹) (Figure 2-9): 2954, 2926, 2855 (ν_{C-H}), 1457 (δ_{C-H}).

ESI-TOF MS: m/z [M-Br]⁺ = 535.5.

2.2.4.2 12-Thiouroniumdodecyl(trihexyl)phosphonium dibromide (4)

Thiourea (0.308g, 4.05 mmol) と **3** (2.03 g, 3.30 mmol) を 100 ml 二口ナスフラスコに入れ、エタノール 50 ml に溶解し、90 °C で 2 日間還流した。その後、溶液をエバポレーターによって減圧濃縮し、得られた残渣にクロロホルム (200 ml) を加えて溶解させた。水 (100 ml) で 3 回、飽和食塩水 (100 ml) で 1 回洗浄後、クロロホルム溶液に無水硫酸ナトリウムを加えて攪拌することで脱水を行った。無水硫酸マグネシウムを自然濾過により濾去し、エバポレーターで減圧濃縮させて薄黄色透明の粘性のある液体を得た。さらにこれをシリカゲルカラム (クロロホルム : メタノール = 9 : 1) によって分離した。目的物を含むフラクションをエバポレーターによって減圧濃縮、乾燥させることで、薄黄色透明の粘性のある液体を得た。

Yield : 0.753 g, (33.0 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-10): δ 0.90 (m, 9H, -CH₃), 1.25-1.84 (m, 44H, -CH₂-), 2.31-2.58 (m, 8H, -P⁺CH₂-), 3.39 (t, 2H, BrCH₂-), 9.00 (br, 4H, -C⁺NH₂).

IR (ATR, cm⁻¹) (Figure 2-11): 2956, 2923, 2853 (ν_{C-H}), 1652 (δ_{NH₂}), 1458 (δ_{C-H}), 743 (ν_{C-S}).

ESI-TOF MS: m/z [M-2Br]²⁺ = 265.3, [M-H-2Br]⁺ = 529.7.

2.2.4.3 Bis[12-(trihexylphosphonium)dodecyl]disulfane dibromide (5)

200 ml ナスフラスコ中に **4** (0.71 g, 1.03 mmol) を加え、エタノール (30 ml) に溶解した。そこへ水酸化ナトリウム 0.088 g を 10 ml の水に溶かした溶液を加え、室温で 4 日間攪拌した。その後、エバポレーターにて減圧濃縮し、残渣をクロロホルム (80 ml) に溶解し水 (50 ml) で 3 回洗浄した。続いて、クロロホルム相を飽和食塩水 (50 ml) で 1 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。無水硫酸ナトリウムを濾去し、エバポレーターで濃縮することで、黄色透明の粘性のある液体を得た。その後、シリカゲルカラム (酢酸エチル : メタノール = 9 : 1) によってまず不純物のみを取り除き、展開溶媒の組成を (クロロホルム : メタノール = 9 : 1) に変更して目的物を分取した。

Yield : 0.446 g, (76.5 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-12): δ 0.90 (m, 18H, -CH₃), 1.25-1.71 (m, 88H, -CH₂-), 2.45 (m, 16H, -P⁺CH₂-), 2.68 (t, 4H, -SCH₂-).

IR (ATR, cm⁻¹) (Figure 2-13): 2955, 2926, 2856 (ν_{C-H}), 1465 (δ_{C-H}), 748 (ν_{C-S}).

ESI-TOF MS: m/z [M-2Br]²⁺ = 486.5, [M-Br]⁺ = 1054.0.

2.2.4.4 Bis[12-(trihexylphosphonium)dodecyl]disulfane bis(trifluoromethanesulfonate) (IL1)

200 ml ナスフラスコに **5** (0.446 g, 0.394 mmol) を入れ、クロロホルム 25 ml 加えた。その後、sodium trifluoromethanesulfonate (0.148 g, 0.860 mmol) をエタノール 15 ml に溶かした溶液を加え、TLC (クロロホルム : メタノール = 4 : 1, R_f = 0.7) で確認しながら原料がなくなるまで室温で攪拌した。その後、白色沈殿 (NaBr) を濾去しエバポレーターで減圧濃縮した。次いで残渣をクロロホルム (100 ml) に溶かし、水 (100 ml) を用いて 3 回洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムで脱水後、濾去し、エバポレーター及び真空ラインを用いて濃縮乾固し、薄黄色透明の粘性のある液体を得た。

Yield : 0.41 g, (82 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-14): 0.90 (m, 9H, -CH₃), 1.25-1.69 (m, 88H, -CH₂-), 2.20 (m, 8H, -P⁺CH₂-), 2.69 (t, 4H, -SCH₂-).

IR (ATR, Ge, cm⁻¹) (Figure 2-15): 2957, 2927, 2855 (ν_{C-H}), 1465 (δ_{C-H}), 1260 (ν_{C-F}), 1153 sulfonate (ν_{SO₃⁻}), 1030 (ν_{S=O}), 754 (ν_{C-S}).

ESI-TOF MS (Figure 2-16, 17): m/z [M-2OTf]²⁺ = 486.3, [M-OTf]⁺ = 1121.7, [OTf]⁻ = 148.9, [M+3OTf]⁻ = 1419.3.

2.2.5 末端二重結合を有するジスルフィド含有アンモニウム型イオン液体の合成

過去の研究^{8, 9-11)}を参考に末端二重結合を持つジスルフィド含有新規アンモニウム型イオン液体の合成を行った(Scheme 2-4)。

2.2.5.1 *N*-(5-Hexenyl)phthalimide (6)

6-bromo-1-hexene (4.33 g (26.6 mmol)) を *N,N*-dimethylformamide (DMF) 175 ml に溶解させ、potassium phthalimide 6.85 g (37.0 mmol)を加え1晩還流した。その後、反応溶液に蒸留水 175 ml を加えジエチルエーテルを用いて抽出した。回収したジエチルエーテル溶液を蒸留水 100 ml で3回洗浄した。その後、飽和 NaCl 水溶液 100 ml で2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、エバポレーターで減圧濃縮することで、薄黄色の油状物を得た。(5.42 g, 89%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-19): 1.44 (m, 2H, -CH₂-), 1.68 (m, 2H, -CH₂-), 2.08 (m, 2H, -CH₂-), 3.69 (t, 2H, NCH₂), 4.92-5.04 (m, 2H, =CH₂), 5.77 (m, 1H, -CH=CH₂), 7.72 (m, 2H, Ar), 7.83 (m, 2H, Ar)

2.2.5.2 Hex-5-en-1-amine (7)

エタノール 150 ml に **6** (5.00 g (21.8 mmol)) および H₂NNH₂·H₂O 1.37 g (27.3 mmol) を加え、6時間還流し室温まで放冷した後、濃塩酸 2.8 ml を加え氷冷水に放置した。析出した沈殿を濾取し、エタノール 8.3 ml で3回、冷水 50 ml で1回洗浄した。濾液と洗液を混合し、エバポレーターで減圧乾固した。残渣に冷水 100 ml を加え不溶物を濾去し、粒状水酸化ナトリウムを油相が分離するまで加えた。この溶液をジエチルエーテル 35 ml で5回溶媒抽出を行い、エーテル相を無水硫酸ナトリウムで脱水した。この溶液を濾過し、エバポレーターで減圧濃縮して薄黄色の油状物を得た。(1.79 g, 83%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-20): 1.17 (s, 2H, NH₂), 1.44 (m, 4H, -CH₂-), 2.08 (m, 2H, -CH₂-), 2.69 (t, 2H, NCH₂), 4.92-5.04 (m, 2H, =CH₂), 5.81 (m, 1H, -CH=CH₂)

2.2.5.3 Trihex-5-enylamine (8)

アセトニトリル 100 ml に **7** (1.00 g (10.1 mmol)) および 6-bromo-1-hexene 3.44 g (21.1 mmol) を加え攪拌した後、sodium carbonate 8.49 g (80.1 mmol) を加え2日間還流した。その後、反応溶液に 1 M NaOH 水溶液 200 ml を加えクロロホルムを用いて抽出した。有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水し、エバポレーターで減圧濃縮し、これをシリカゲルカラム (展開溶媒 酢酸エチル) で目的物を分離し、薄黄色の油状物を得た。(2.00 g, 75%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-21): 1.41 (m, 12H, -CH₂-), 2.07 (m, 6H, -CH₂-), 3.38 (t, 6H, NCH₂), 4.91-5.04 (m, 6H, =CH₂), 5.80 (m, 3H, -CH=CH₂)

2.2.5.4 12-Bromododecyl(trihex-5-en)ammonium bromide (9)

100 ml 二口フラスコに **8** (2.24 g, 6.83 mmol) とアセトン (10 ml) を加え、1,12-dibromododecane が溶解するまで攪拌した。その後、Trihex-5-enylamine (1.80 g, 6.83 mmol) をアセトン (10 ml) 滴下漏斗を用いてゆっくり滴下し、5 日間還流した。得られた混合物をエバポレーターで減圧濃縮した。得られた褐色の油状物をシリカゲルカラム (酢酸エチル : メタノール = 9 : 1) によって分離した。目的物を含むフラクションをエバポレーターで減圧濃縮、乾燥させることで褐色の粘性のある液体を得た。(1.61 g, 40%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-22): 1.27-1.85(m, 32H, -CH₂-), 2.14 (m, 6H, -CH₂-), 3.41 (m, 10H, N⁺-CH₂-, -CH₂Br), 4.97-5.09(m, 6H, =CH₂), 5.75(m, 3H, -CH=CH₂)

ESI-TOF MS : m/z [M-Br]⁺ = 510.31

2.2.5.5 12-Thiouoniumdodecyl(trihex-5-enyl)ammonium dibromide (10)

100 ml 三口フラスコに thiourea (0.23 g, 3.03 mmol) と **9** (1.57 g, 2.65 mmol) を入れエタノール中で 3 日間還流した。その後、エバポレーターによって減圧濃縮し、得られた残渣にクロロホルム (200 ml) を加え溶解させた。蒸留水 (100 ml) で 3 回、飽和食塩水 (100 ml) で 1 回洗浄後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。硫酸ナトリウムを自然濾過により濾去し、エバポレーターで減圧濃縮、乾燥させることで、黄色の粘性のある液体を得た。(0.82 g, 46%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-23): 1.27-1.85(m, 32H, -CH₂-), 2.14 (m, 6H, -CH₂-), 3.93 (m, 10H, N⁺-CH₂-, -CH₂S), 4.99-5.09(m, 6H, =CH₂), 5.76(m, 3H, -CH=CH₂), 9.00(br, 4H, C⁺-NH₂)

ESI-TOF MS : m/z [M-2Br]²⁺ = 253.61

2.2.5.6 Bis[12-(trihex-5-enylammonium)dodecyl]disulfide dibromide (11)

100 ml ナスフラスコに **10** (0.79 g, 1.18 mmol) を加え、エタノール (30 ml) に溶解した。そこへ水酸化ナトリウム (0.099 g, 2.48 mmol) を 10 ml の蒸留水に溶かした溶液を加え、室温で 4 日間攪拌した。その後、エバポレーターにて減圧濃縮し、残渣をクロロホルム (80 ml) に溶解し蒸留水 (50 ml) で 3 回洗浄し、続いてクロロホルム相を飽和食塩水 (50 ml) で 1 回洗浄した後に、無水硫酸ナトリウムで脱水させた。硫酸ナトリウムを濾去し、エバポレーターで濃縮した。その後、シリカゲルカラム (クロロホルム : メタノール = 85 : 15) で黄色の粘性のある液体を得た。(0.19 g, 14%)

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 2-24): 1.27-1.72(m, 32H, -CH₂-), 2.14 (m, 6H, -CH₂-), 2.68 (t, 4H, -CH₂S), 3.38 (m, 16H, N⁺-CH₂-), 5.00-5.09 (m, 12H, =CH₂), 5.75 (m, 6H, -CH=CH₂)

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3073 (νCH₂), 2925 (ν_{as}C-H), 2854 (ν_sC-H), 1639 (νC=C), 996, 910 (δC-H), 670 (νC-S)

ESI-TOF MS : m/z [M-2Br]²⁺ = 463.35

2.2.5.7 Bis[12-(trihex-5-enylammonium)dodecyl]disulfide bis(trifluoromethanesulfonate) (IL2)

100 ml ナスフラスコに **11** (0.15 g, 0.14 mmol) を入れ、クロロホルム (5 ml) を加えた。その後、sodium trifluoromethanesulfonate (0.072 g, 0.42 mmol) をエタノール (5 ml) に溶かした溶液を加え、1 日間攪拌した。その後、沈殿を濾去し、エバポレーターで減圧濃縮した。次いで、残渣をクロロホルム (30 ml) に溶かし、蒸留水 (10 ml) で3回洗浄した。クロロホルム相を無水硫酸ナトリウムで脱水後、硫酸ナトリウムを濾去し、エバポレーターで減圧濃縮し、乾固させ黄色の粘性のある液体を得た。(0.11 g, 64%)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) (Figure 2-25): 1.25-1.67(m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 2.13 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 2.68 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}$), 3.24 (m, 16H, N^+-CH_2-), 5.00-5.08 (m, 12H, $=\text{CH}_2$), 5.76 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
FT-IR (KBr, cm^{-1}) (Figure 2-26): 3076 (νCH_2), 2926 ($\nu_{\text{as}}\text{C-H}$), 2855 ($\nu_{\text{s}}\text{C-H}$), 1640 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1470 ($\delta_{\text{s}}-\text{CH}_2-$), 1263 ($\nu\text{C-F}$), 1153 (νSO_3^-), 1031 ($\nu\text{S}=\text{O}$), 996, 912 ($\delta\text{C-H}$), 638 ($\nu\text{C-S}$)
ESI-TOF MS (Figure 2-27): m/z $[\text{M}-2\text{TfO}]^{2+} = 463.35$

2.3 結果と考察

2.3.1 2 の同定

2.2.3.2 で得られたイオン液体 **2** は $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR (ATR)、ESI-TOF MS 測定により同定した。

1 における $^1\text{H-NMR}$ では、原料である trihexylphosphine の三級リン原子を四級化することで、trihexylphosphine や 1-chlorotetradecane には観測されなかった 2.45 ppm にピークを新たに観測した。また、その積分強度からこのピークを四級化されたリン原子に隣接するメチレンのプロトン由来のものであると帰属した。**1** においてこのプロトンのみが他のプロトンに比べて比較的低磁場側へシフトしたことは、リン原子が四級化されたことに由来すると考えられる。リン原子が四級化されることで正電荷を帯び、リン原子付近の電子密度が低下することで、リン原子に隣接するメチレンのプロトンが反遮蔽効果を受けたため、ピークの低磁場シフトが生じたものと考えられる。また、**2** における四級化されたリン原子に隣接するメチレンのプロトンに由来するピークは 2.20 ppm に観測された。**1** に比べて 0.25 ppm 高磁場側へシフトしていることは、ホスホニウム型イオン液体のアニオンがリン原子の電子的環境に影響を与えることを示唆する結果であった^{4,5)}。

次に、IR スペクトルでは合成したイオン液体 **2** のカチオンに由来する C-H 伸縮振動が 2955, 2925, 2855 cm^{-1} 、C-H 変角振動が 1457 cm^{-1} に観測され、アニオンに由来する C-F 伸縮振動が 1260 cm^{-1} 、 SO_3^- 伸縮振動が 1153 cm^{-1} 、S=O 伸縮振動が 1030 cm^{-1} 、C-S 伸縮振動が 751 cm^{-1} に観測された。尚、この IR の帰属は、アニオン交換に用い

た NaOTf の IR スペクトル (KBr 法) と比較することにより行った。

最後に、ESI-TOF-MS スペクトルでは、目的のイオン液体 **2** のカチオンが $m/z = 483.6$ に、アニオン (OTf) が $m/z = 149.0$ に観測された。またカチオン 2 つとアニオン 1 つから構成されたクラスターイオンが $m/z = 1116.2$ に、カチオン 1 つとアニオン 2 つから構成されたクラスターイオンが $m/z = 785.5$ に観測された。

2.3.2 IL1 の合成と同定

2.3.2.1 新規ジスルフィド部位含有ホスホニウム型イオン液体の合成経路

ジスルフィド部位含有ホスホニウム型イオン液体を合成するために、本研究では一般的なテトラアルキルホスホニウム型イオン液体のアルキル鎖の1つの末端にジスルフィドを導入し二量化したイオン液体を合成するための経路を考えた^{2,3,6-8})。その方法は、最初にハロゲン化されたアルキル末端を有するイオン液体を合成し、次いでそのハロゲン化されたアルキル末端をチオ尿素でチオウロニウム塩に置換し、最後に塩基処理によってジスルフィド化するというものである (Scheme 2-3)。この合成経路によって得られたイオン液体は目的のジスルフィドを含むものとなった。

2.3.2.2 IL1 の同定

2.2.4.4 で得られたイオン液体 **IL1** は ¹H-NMR、FT-IR (ATR)、ESI-TOF-MS 測定により同定した。

¹H-NMR では四級化されたリン原子に隣接するメチレンの ¹H のピークが 2.20 ppm に観測できた。2.20 ppm という値はイオン液体 **2** のものに一致することから、**IL1** のリン原子付近の環境は二量化されていない **2** の環境に近いことが示唆された。これによって、二量化されたイオン液体の互いのホスホニウムカチオンは遮蔽し合う様な位置には存在しないと考えられ、四級化されたリン原子同士の間隔は比較的離れていると考えられる。さらにこのことから、四級化されたリン原子を架橋しているメチレン鎖は測定に用いたクロロホルム溶液中では 2 つのリン原子をつなぐジスルフィドを含んだアルキル鎖は比較的真っ直ぐに伸びていることが示唆された。**IL1** がこのような形態をとることはホスホニウムカチオン同士の静電反発を考慮すると必然と考えられ、このようなケミカルシフトの一致はこの予想を支持する結果のひとつであると考えられる。また、2.69 ppm 付近にトリプレットに分裂したピークが観測されたことから、これをジスルフィドに隣接するメチレンの ¹H のピークであると帰属した。

次に、IR スペクトルでは合成したイオン液体のカチオンに由来する C-H 伸縮振動が 2957, 2927, 2855 cm⁻¹、C-H 変角振動が 1465 cm⁻¹ に観測され、アニオンに由来する C-F 伸縮振動が 1260 cm⁻¹、SO₃⁻伸縮振動が 1153 cm⁻¹、S=O 伸縮振動が 1030 cm⁻¹ に観測された。また、カチオン及びアニオンに含まれる C-S 伸縮振動が 754 cm⁻¹ に観測された。

尚、これらの IR の帰属は、アニオン交換に用いた NaOTf の IR スペクトル (KBr 法) と比較することで行った。また、**IL1** の C-H 伸縮振動に由来する吸収及びアニオン由来の各種吸収ピークの相対強度比が **2** と非常に近いものとなった (Figure 2-18, Table 2-1)。これは、両者の組成比が近いために観測された結果であり、新規に合成されたジスルフィドを有するイオン液体 **IL1** が単離精製されたことを示唆する結果である。尚、**2** の単離精製は TLC (酢酸エチル : メタノール = 4 : 1, Rf = 0.7) が単一スポットであることから確認している。

最後に、ESI-TOF-MS スペクトルでは、目的のイオン液体のカチオンが $m/z = 486.3$ に、アニオン部(OTf)が $m/z = 148.9$ に観測された。また、この他にも、カチオン 1 つとアニオン 1 つから構成されたクラスターイオンが $m/z = 1121.7$ に、カチオン 1 つとアニオン 3 つから構成されたクラスターイオンが $m/z = 1419.3$ に観測された。

2.3.3 **IL2** の合成と同定

2.3.3.1 末端二重結合を有するジスルフィド含有新規アンモニウム型イオン液体の合成経路

IL1 の合成と同様にテトラアルキルアンモニウム型イオン液体のアルキル鎖の 1 つの末端にジスルフィドを導入し、二量化したイオン液体を合成する経路を考案した。その方法は、まずハロゲン化されたアルキル末端を有するイオン液体をチオウロニウム塩に置換し、最後に塩基処理によってジスルフィド化するというものである。この合成経路によって得られたイオン液体は目的のジスルフィドを含むものとなった。

2.3.3.2 **IL2** の同定

2.2.5.7 で得られたイオン液体 **IL2** は $^1\text{H-NMR}$, FT-IR (KBr 法), ESI-TOF-MS 測定により同定した。

$^1\text{H-NMR}$ では 2.69 ppm 付近にトリプレットに分裂したピークを観測した。ホスホニウム型イオン液体の場合でも同様のピークが観測されており、これをジスルフィドに隣接したメチレンの ^1H のピークであると帰属した。また、3.18 ppm から 3.23 ppm に観測されたピークを四級化された窒素原子に隣接したメチレンのピークであると帰属した。また、**11** と **IL2** を比較すると、4 級化した窒素原子に隣接したメチレンのピークが 0.14 ppm 程度高磁場シフトしていた。過去の報告でもホスホニウム型イオン液体のアニオンをブロミドからトリプレートに交換した際、同様に 4 級リン原子に隣接したメチレンのピークが 0.25 ppm 程度高磁場シフトしている^{4,5)}。このことからカウンターアニオン種が 4 級化した窒素原子の電子的環境に影響を与えていることが示唆された。また末端二重結合に由来するピークを 5.76 ppm および 5.08 ~ 5.00 ppm にマル

チプレットで観測し、末端二重結合に隣接するメチレンを 2.13 ppm にカルテットで観測した。

IR スペクトルでは合成したイオン液体のカチオンに由来する非対称 C-H 伸縮振動を 2926 cm^{-1} に、対称 C-H 伸縮振動を 2855 cm^{-1} に、 $-\text{CH}_2-$ の対称偏角振動を 1470 cm^{-1} に観測した。またカチオンの末端二重結合の CH_2 伸縮振動を 3076 cm^{-1} に、C=C 伸縮振動を 1640 cm^{-1} に、C-H 変角振動 $996, 912\text{ cm}^{-1}$ に観測した。アニオンに由来する C-F 伸縮振動を 1263 cm^{-1} 、 SO_3^- 伸縮振動を 1153 cm^{-1} に S=O 伸縮振動を 1031 cm^{-1} に観測した。 638 cm^{-1} にカチオン、アニオン両方に由来する C-S 伸縮振動を観測した。

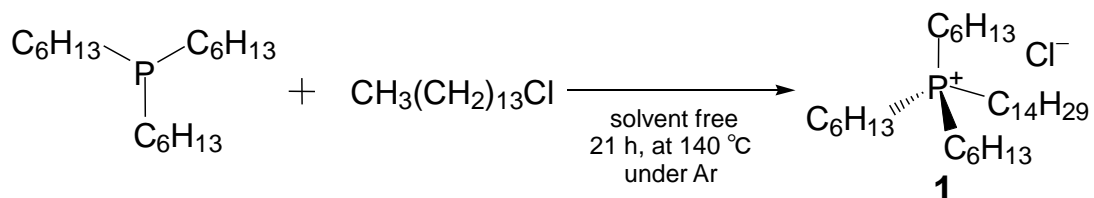
ESI-TOF-MS スペクトルでは、ポジティブモードで目的のイオン液体からアニオンが 2 個脱離した+2 価の状態のフラグメントを $m/z = 463.55$ に観測した。なお、**IL2** の単離精製は TLC (クロロホルム : メタノール = 4 : 1, $R_f = 0.55$) が単一スポットであったことから確認している。

2.4 結論

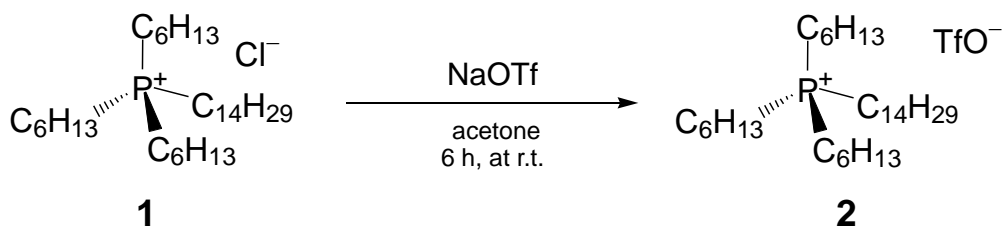
本章では、本テーマが目標とするイオン液体修飾電極の構築のために、一般的なホスホニウム型イオン液体とジスルフィド部位を含むホスホニウム型 (**IL1**) 及びアンモニウム型 (**IL2**) 2 価のイオン液体を 2 種類合成した。それぞれのイオン液体は $^1\text{H-NMR}$ 、IR (ATR)、ESI-TOF-MS 測定によって同定した。本章にて合成された **IL1** 及び **IL2** はジスルフィドを 1 つ有していることが明らかとなった。さらに **IL2** においては末端二重結合を 6 つ有することが明らかとなった。**IL1** 及び **IL2** はジスルフィドを有することから、Au 表面へ自己組織化単分子膜として修飾することが可能である。また、**IL2** は末端二重結合を有することから olefin metathesis 反応によるイオン液体分子同士の架橋が可能である。

参考文献

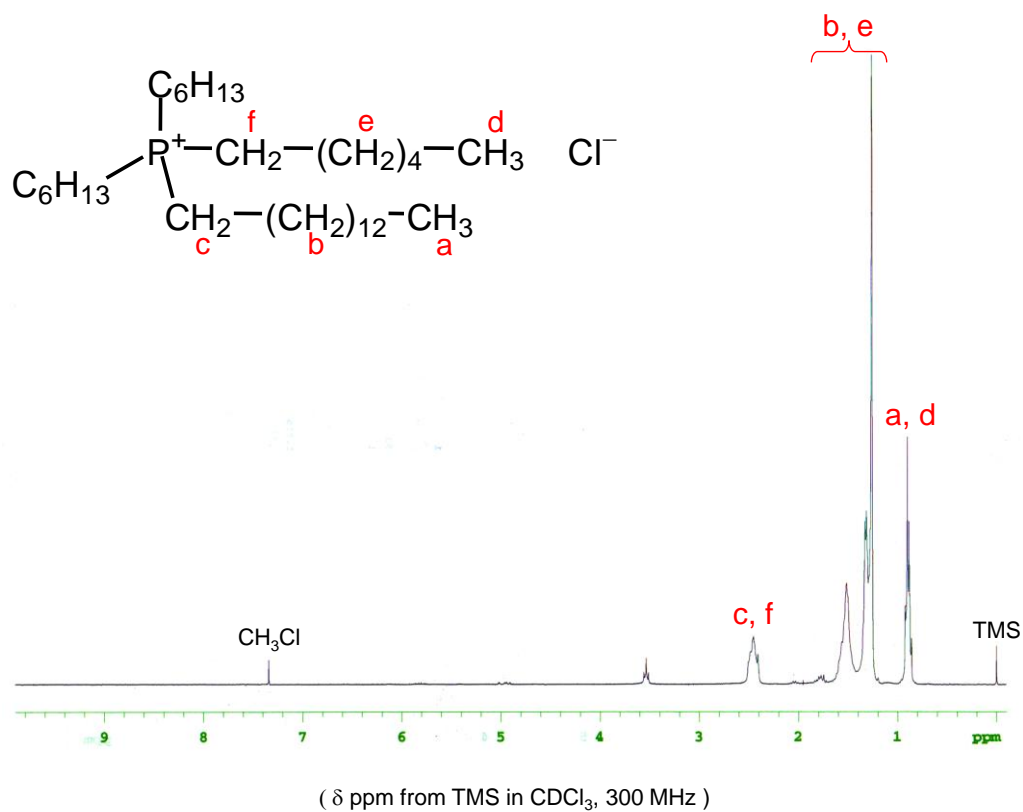
- 1) J. F. Brennecke, editor, R. D. Rogers, editor, K. R. Seddon, editor, *ACS SYMPOSIUM SERIES 975 Ionic Liquids IV Not Just Solvents Anymore*, Washington: American Chemical Society, 2005.
- 2) 三井化学株式会社, 寺嶋 隆, 小谷 誠, 青木 忍, 高井 敏浩, 中村 英昭, メルカプトアルキルホスホニウム化合物の製造法, 特開 2007-176839, 2007-7-12.
- 3) B. S. Lee and S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1531.
- 4) A. C. Roslonkiewicz, J. Pernak, J. K. Feder, A. Ramani, A. J. Robertson and K. R. Seddon, *Green Chem.*, 2005, **7**, 855.
- 5) C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson and Y. Zhou, *Green Chem.*, 2003, **5**, 143.
- 6) G. D. Jarvinen, S. F. Marsh and R. A. Bartsch, ION EXCHANGE POLYMERS FOR ANION SEPARATIONS, WO/1996/40803.
- 7) A. Hercoute and M. L. Corre, *Tetrahedron*, 1981, **16**, 2861.
- 8) B. C. Cossar, J. O. Fournier, D. L. Fields and D. D. Reynolds, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 93.
- 9) K. Matsumoto, T. Ozawa, K. Jitsukawa and H. Masuda, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 8538.
- 10) T. Kolasa and A. Chimiak, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 3591.
- 11) C. K. L. Ng, D. Obando, F. Widmer, L. C. Wright, T. C. Sorrel and K. A. Jolliffe, *J. Med. Chem.*, 2006, **49**, 811.



Scheme 2-1. Synthesis of phosphonium type ionic liquid.

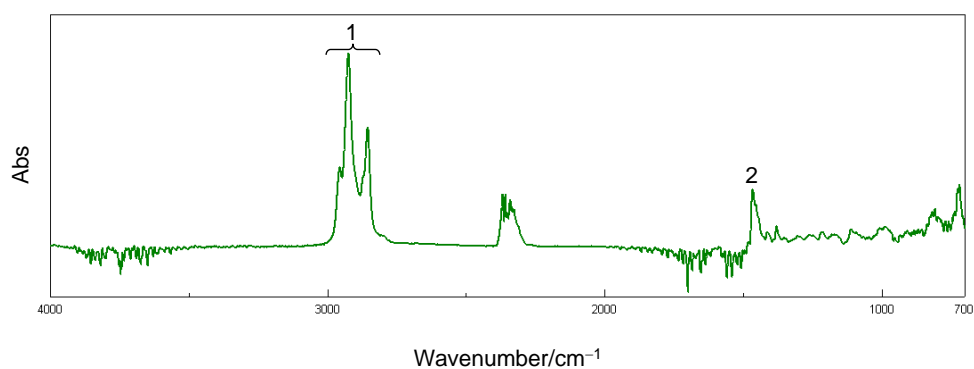


Scheme 2-2. Anion exchange of phosphonium type ionic liquid.



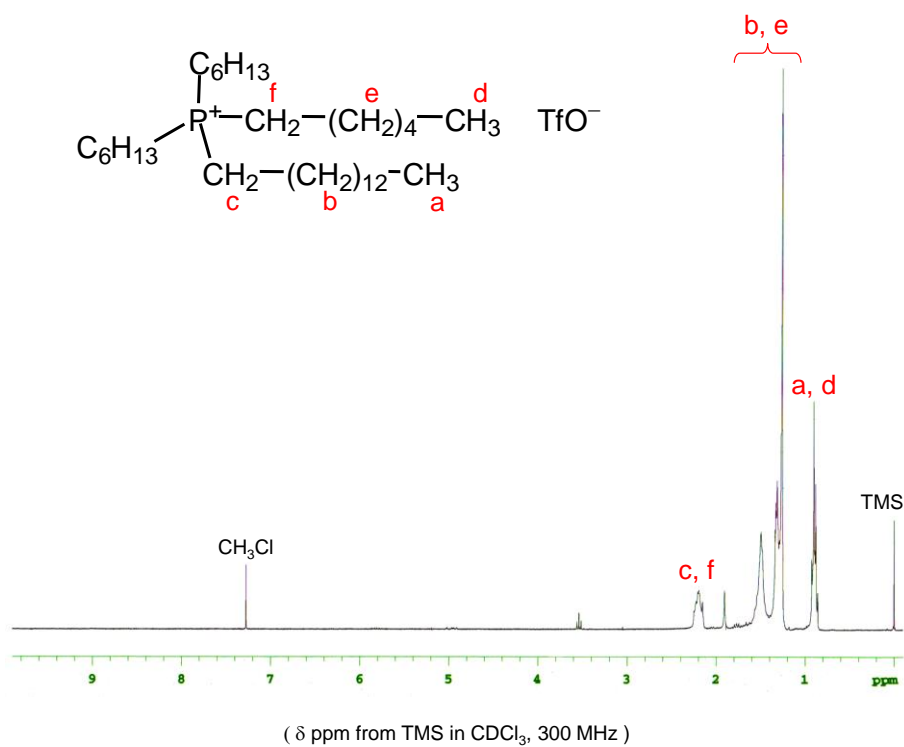
peak	chemical shift
a, d	0.90 (q, 12H, CH_3)
b, e	1.20 – 2.00 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$)
c, f	2.45 (m, 8H, $\text{P}+\text{CH}_2-$)

Figure 2-2. ^1H -NMR spectrum of **1**.



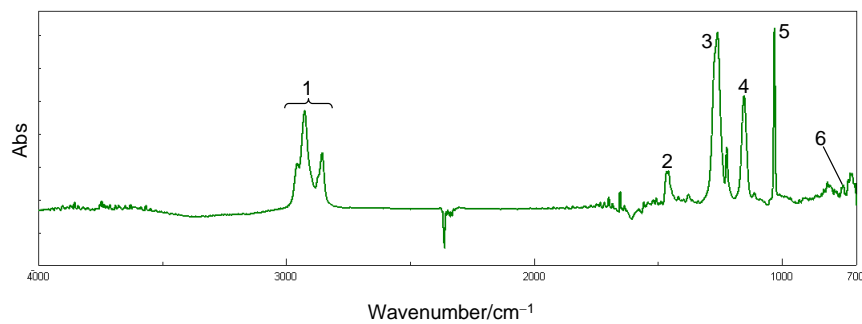
	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2955, 2924, 2854	$\nu(\text{C-H})$
2	1465	$\delta(\text{C-H})$

Figure 2-3. FT-IR spectrum of **1**.



peak	chemical shift
a, d	0.90 (q, 12H, CH_3)
b, e	1.20 – 2.00 (m, 48H, $-\text{CH}_2-$)
c, f	2.20 (m, 8H, $\text{P}+\text{CH}_2-$)

Figure 2-4. ^1H -NMR spectrum of 2.



	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2955, 2925, 2855	$\nu(\text{C-H})$
2	1457	$\delta(\text{C-H})$
3	1260	$\nu(\text{C-F})$
4	1153	$\nu(\text{SO}_3^-)$
5	1030	$\nu(\text{S=O})$
6	751	$\nu(\text{C-S})$

Figure 2-5. FT-IR spectrum of 2.

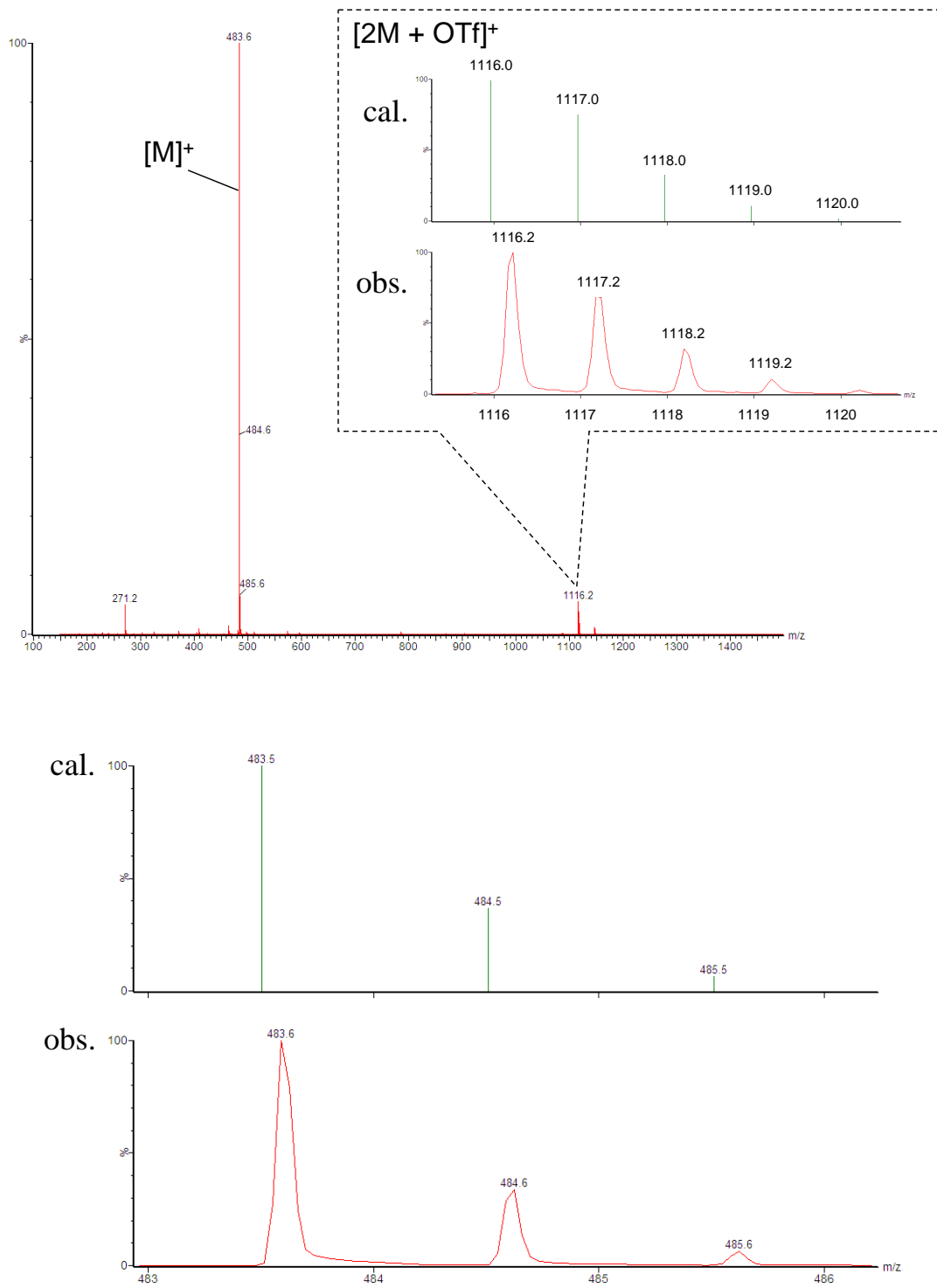


Figure 2-6. ESI-TOF MS spectra of **2** and its simulation pattern (positive mode).

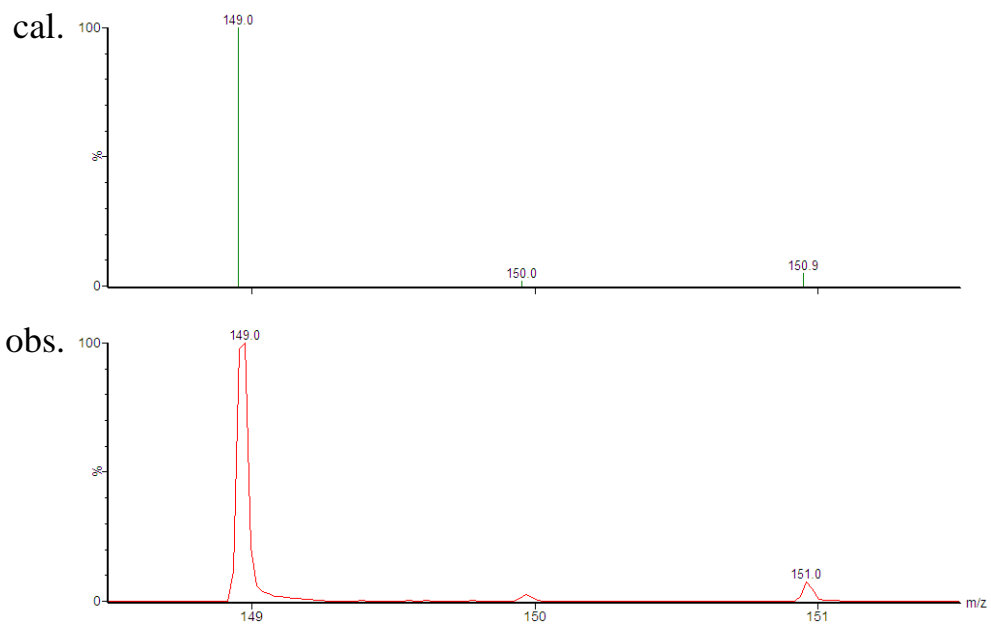
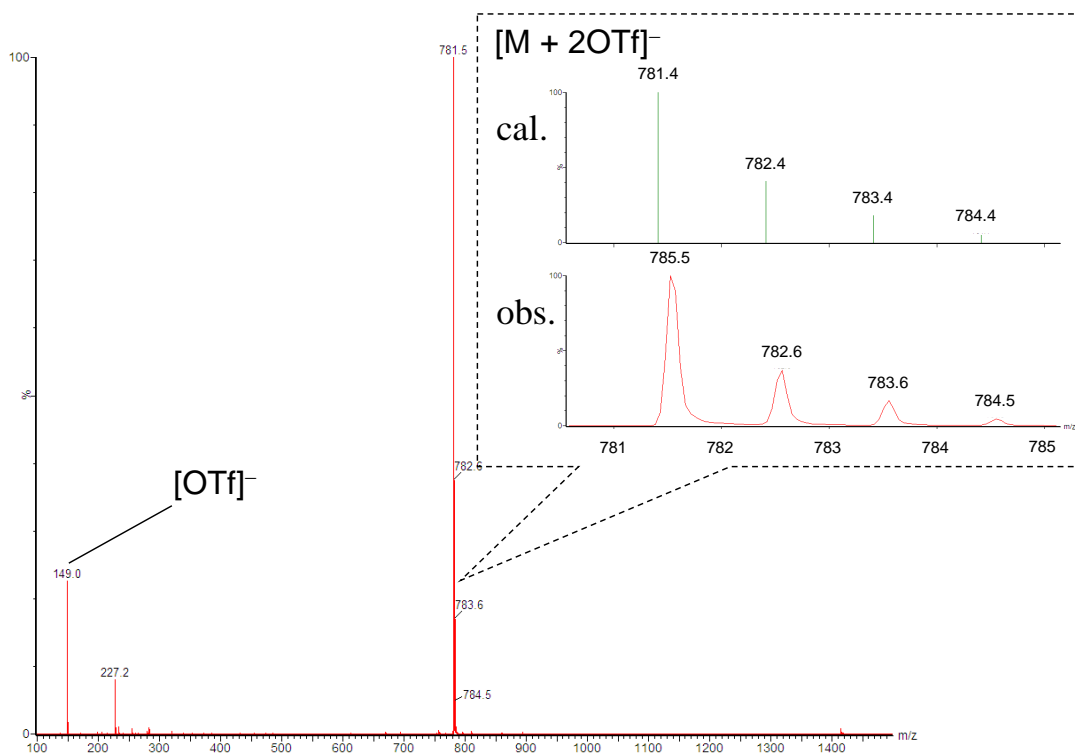
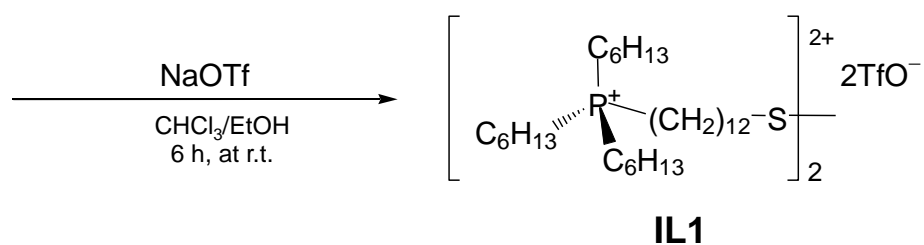
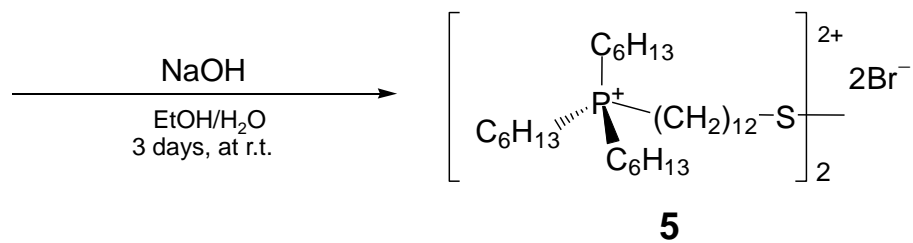
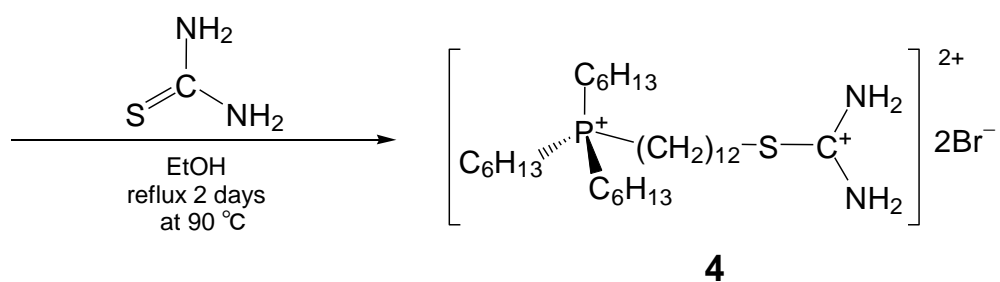
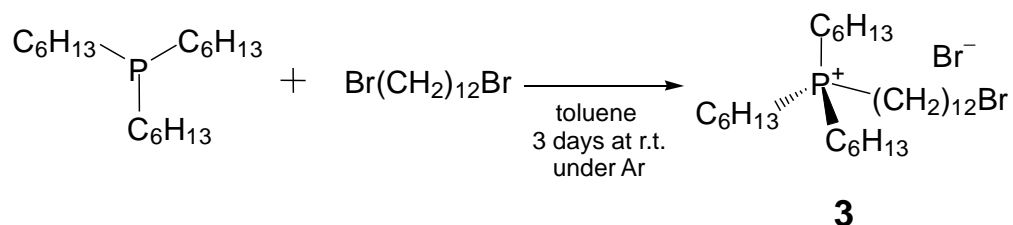
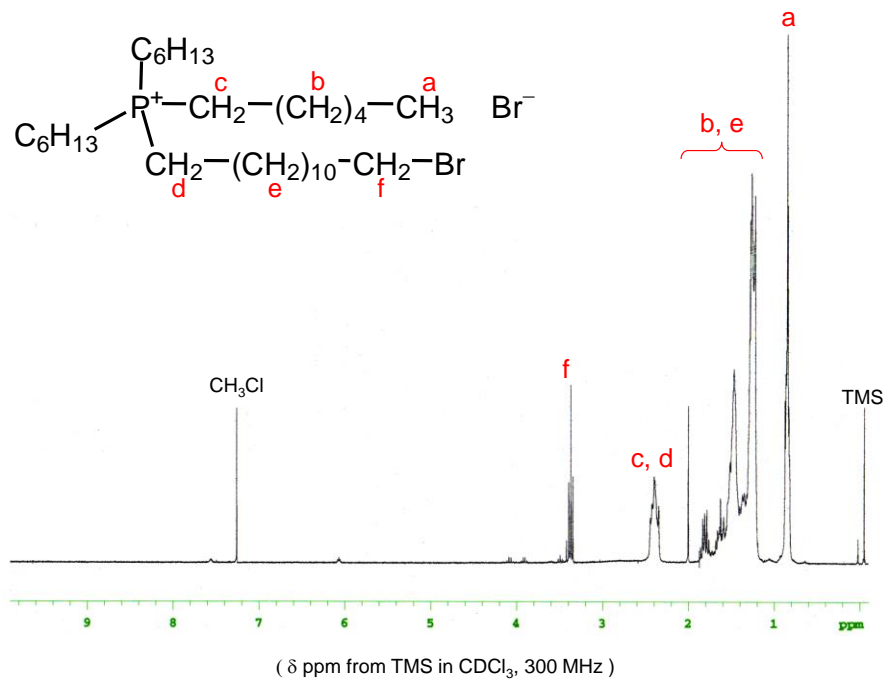


Figure 2-7. ESI-TOF MS spectra of **2** and its simulation pattern (negative mode).

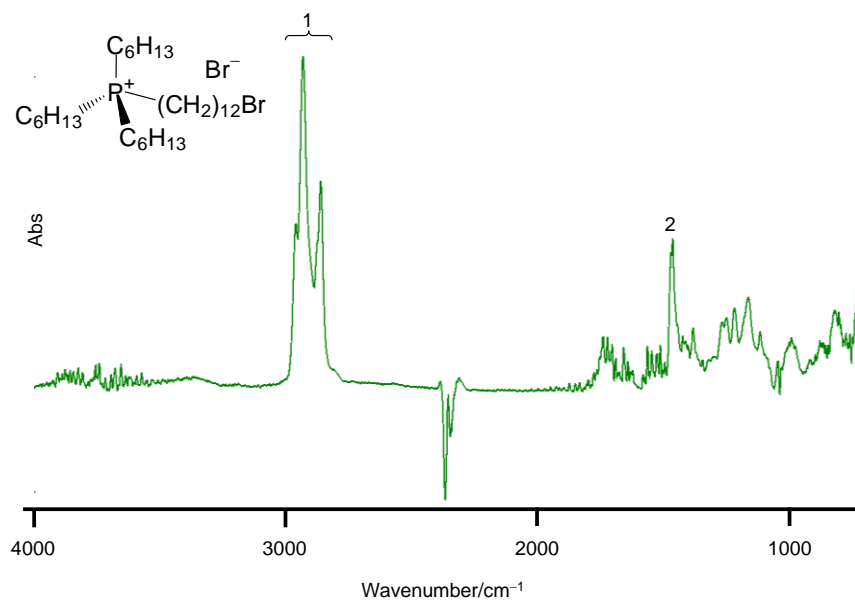


Scheme 2-3. Synthesis of the ionic liquid containing disulfide and the anion exchange of ionic liquids containing disulfide.



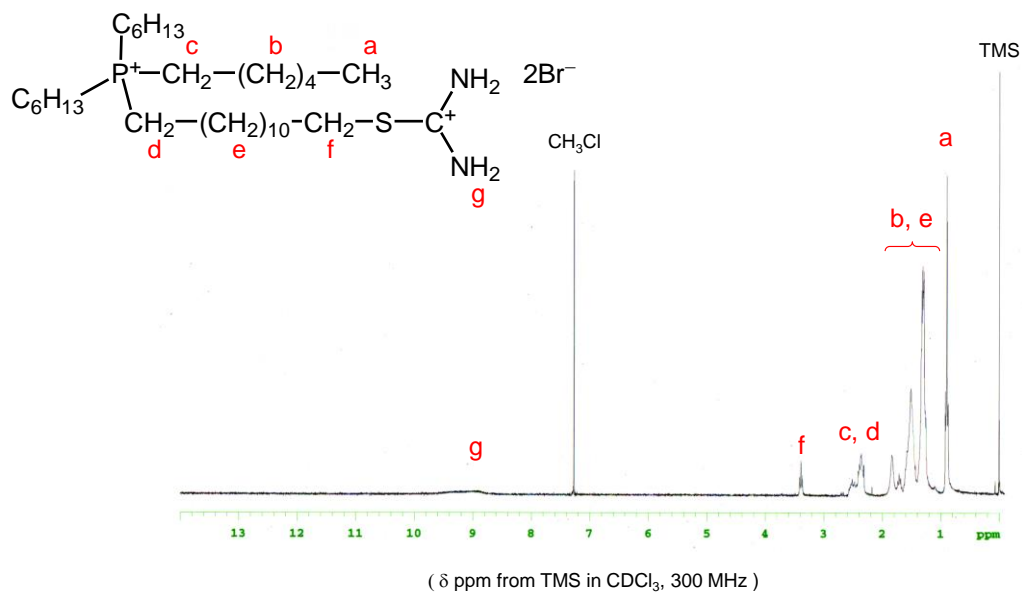
peak	chemical shift
a	0.90 (q, 12H, CH_3)
b, e	1.20 – 2.30 (m, 44H, $-\text{CH}_2-$)
c, d	2.45 (m, 8H, $\text{P}+\text{CH}_2-$)
f	3.42 (t, 2H, BrCH_2-)

Figure 2-8. ^1H -NMR spectrum of **3**.



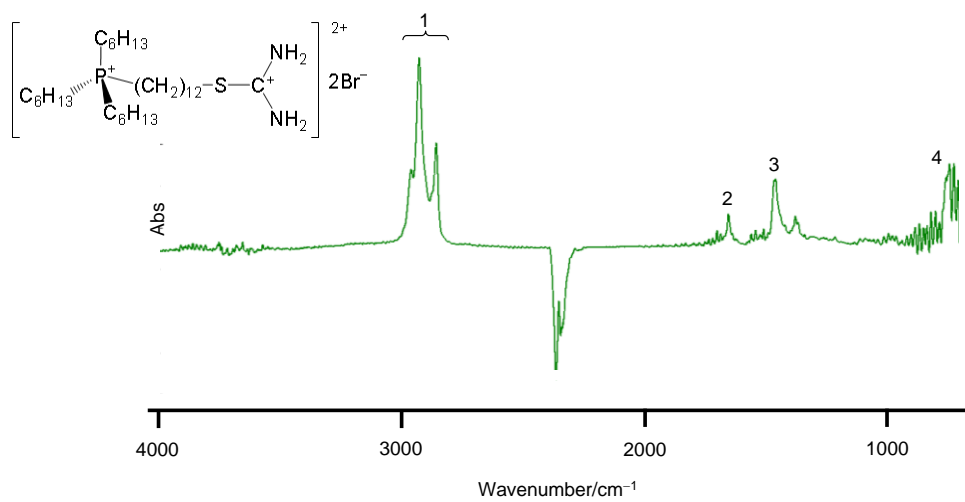
	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2954, 2926, 2855	$\nu(\text{C-H})$
2	1457	$\delta(\text{C-H})$

Figure 2-9. FT-IR spectrum of **3**.



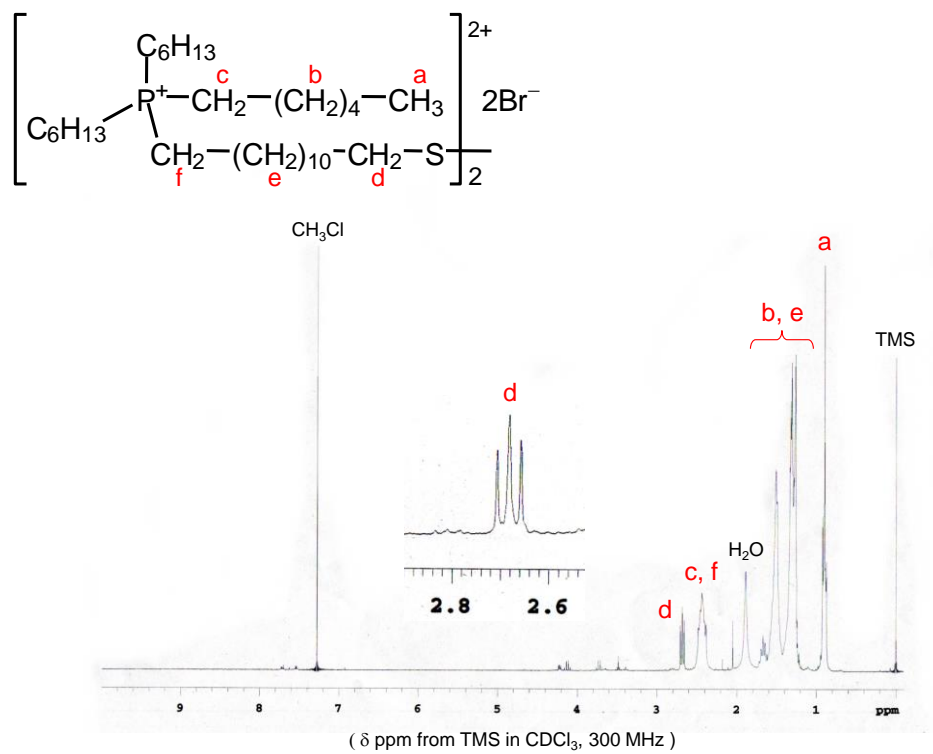
peak	chemical shift
a	0.90 (m, 9H, CH_3)
b, e	1.25-1.84 (m, 44H, $-\text{CH}_2-$)
c, d	2.31-2.58 (m, 8H, P^+CH_2-)
f	3.39 (t, 2H, BrCH_2-)
g	9.00 (br, 4H, C^+NH_2)

Figure 2-10. ^1H -NMR spectrum of 4.



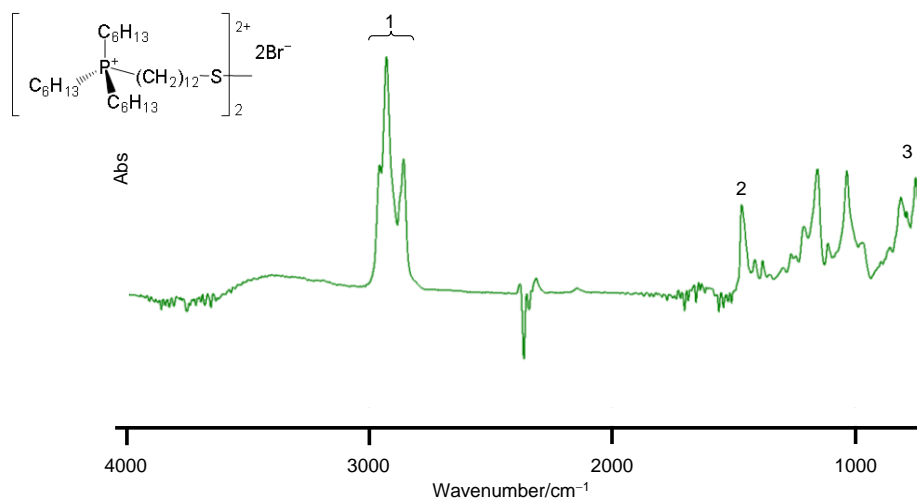
	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2956, 2923, 2853	$\nu(\text{C-H})$
2	1652	$\delta(\text{NH}_2)$
3	1458	$\delta(\text{C-H})$
4	743	$\nu(\text{C-S})$

Figure 2-11. FT-IR spectrum of 4.



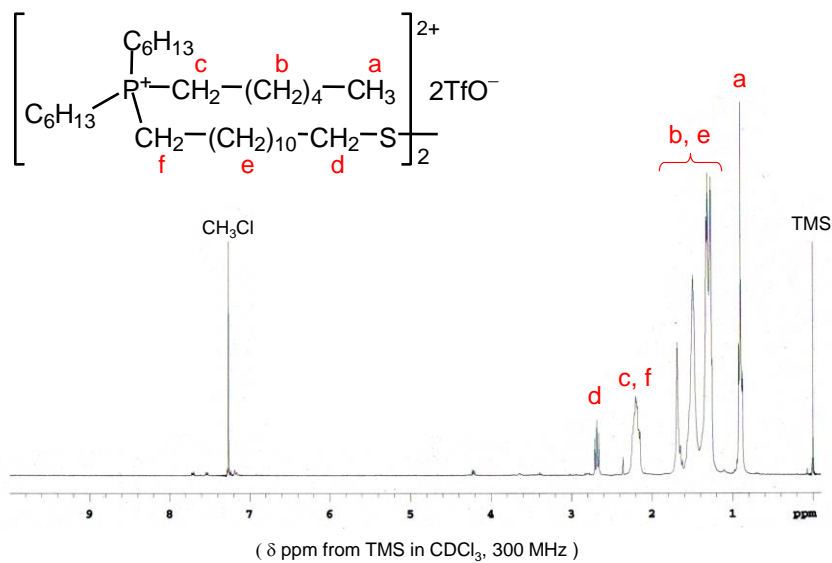
peak	chemical shift
a	0.90 (m, 18H, CH_3)
b, e	1.25-1.71 (m, 88H, $-\text{CH}_2-$)
c, f	2.45 (m, 16H, P^+CH_2-)
d	2.68 (t, 4H, $\text{S}(\text{CH}_2)$)

Figure 2-12. ^1H -NMR spectrum of 5.



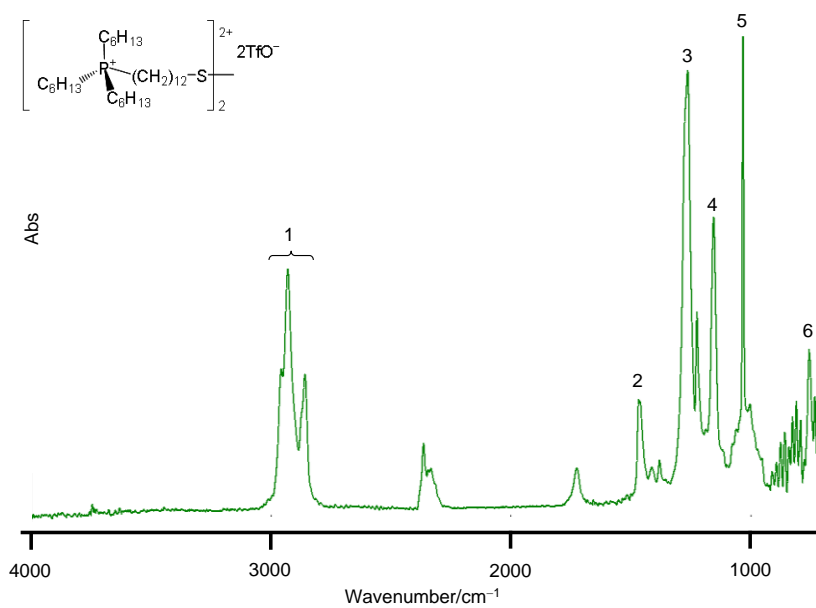
	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2955, 2923, 2853	$\nu(\text{C-H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2	1465	$\delta(\text{C-H})$
3	748	$\nu(\text{C-S})$

Figure 2-13. FT-IR spectrum of 5.



peak	chemical shift
a	0.90 (m, 9H, CH_3)
b, e	1.25-1.69 (m, 88H, $-\text{CH}_2-$)
c, f	2.20 (m, 8H, P^+CH_2-)
d	2.69 (t, 4H, SCH_2-)

Figure 2-14. ^1H -NMR spectrum of **IL1**.



	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	2957, 2927, 2855	$\nu(\text{C-H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2	1465	$\delta(\text{C-H})$
3	1260	$\nu(\text{C-F})$
4	1153	$\nu(\text{SO}_3^-)$
5	1030	$\nu(\text{S=O})$
6	754	$\nu(\text{C-S})$

Figure 2-15. FT-IR spectrum of **IL1**.

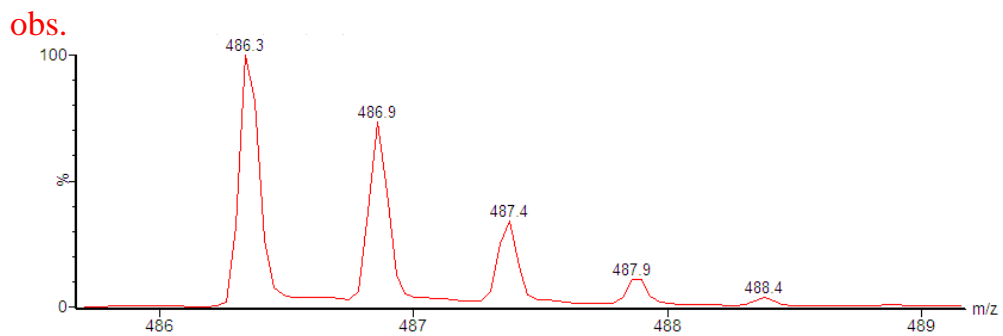
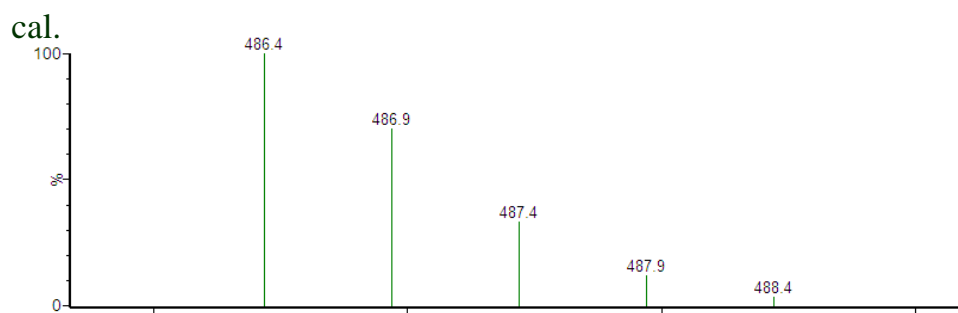
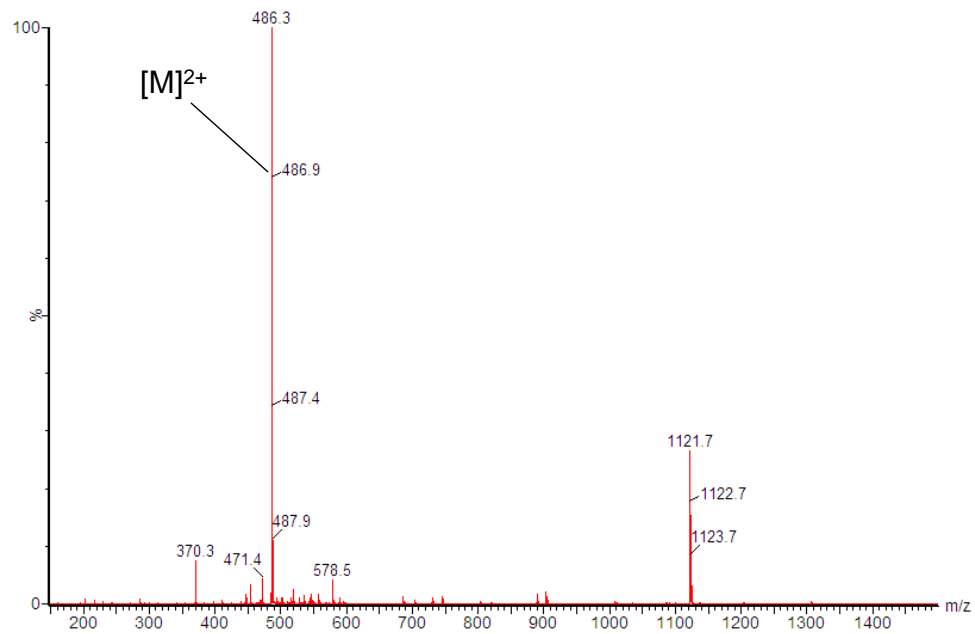


Figure 2-16. ESI-TOF-MS spectra of IL1 and its simulation pattern (positive mode).

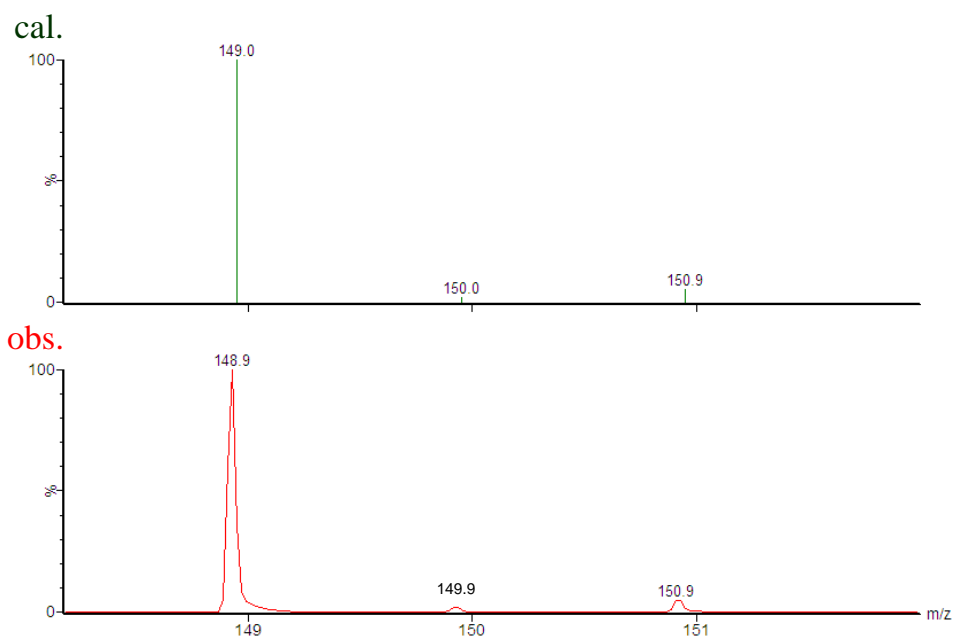
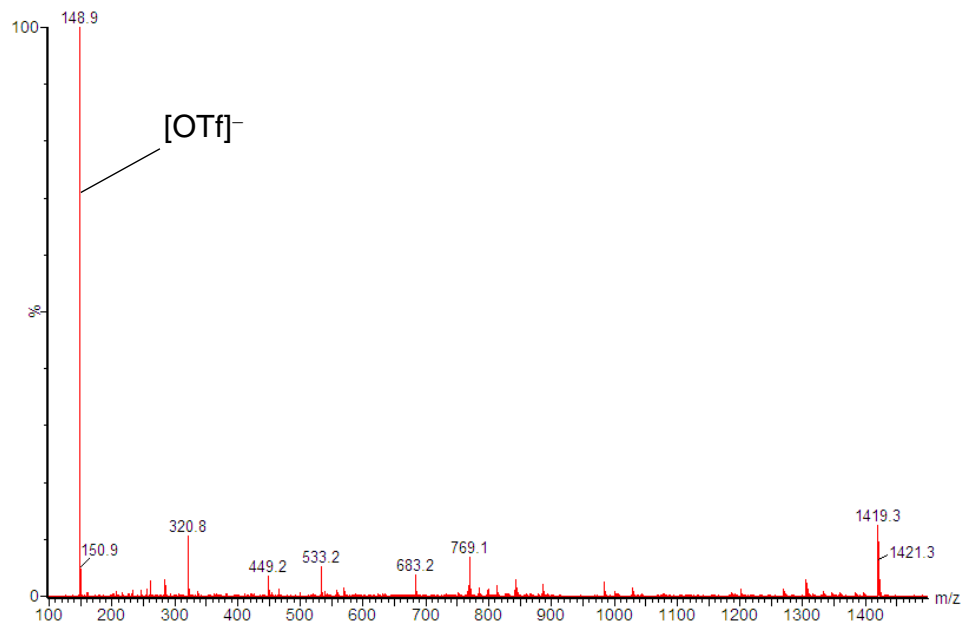


Figure 2-17. ESI-TOF-MS spectra of **IL1** and its simulation pattern (negative mode).

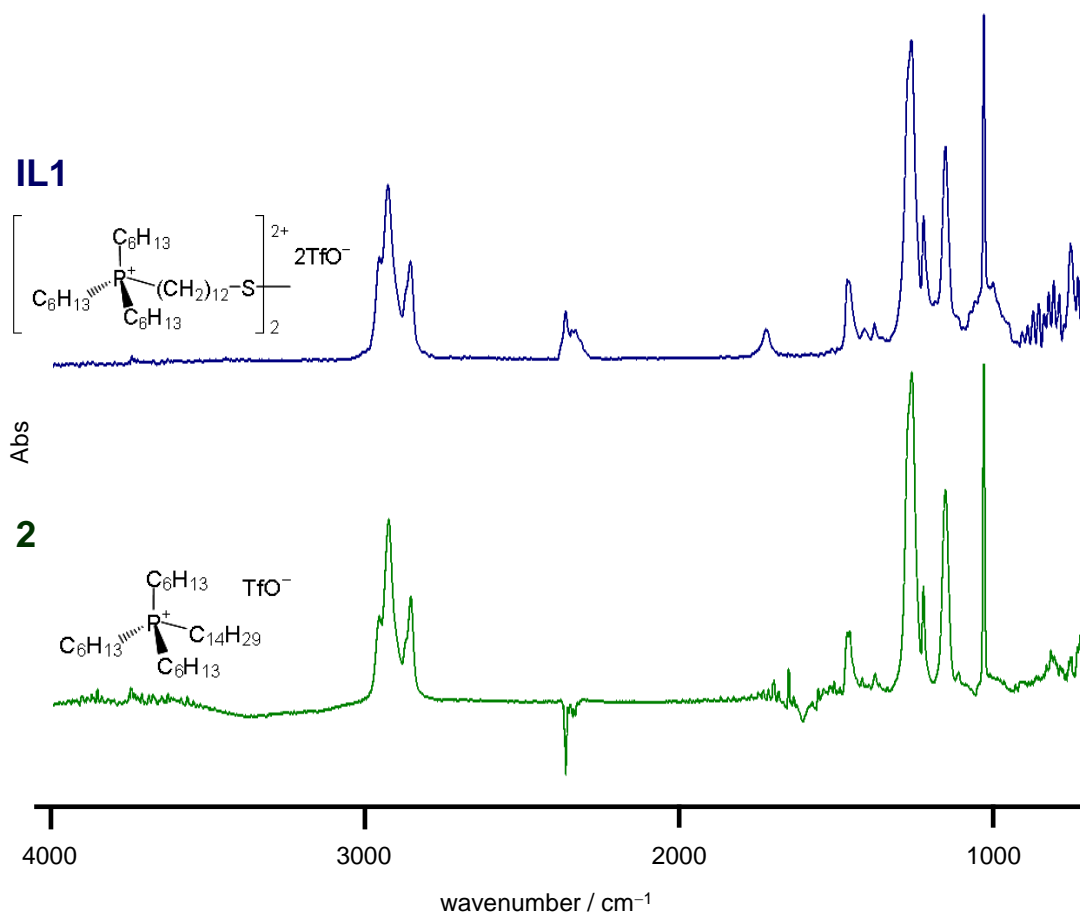
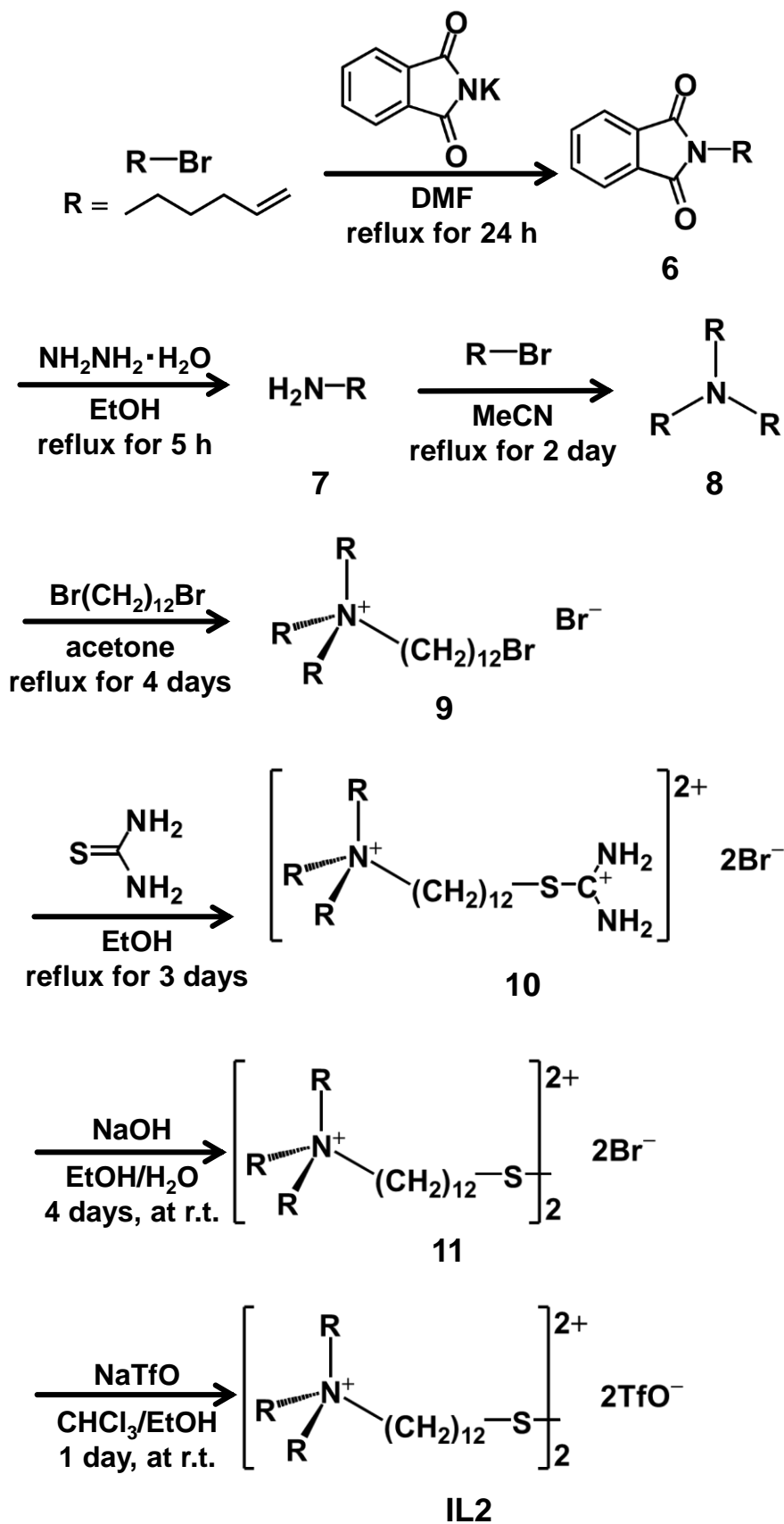


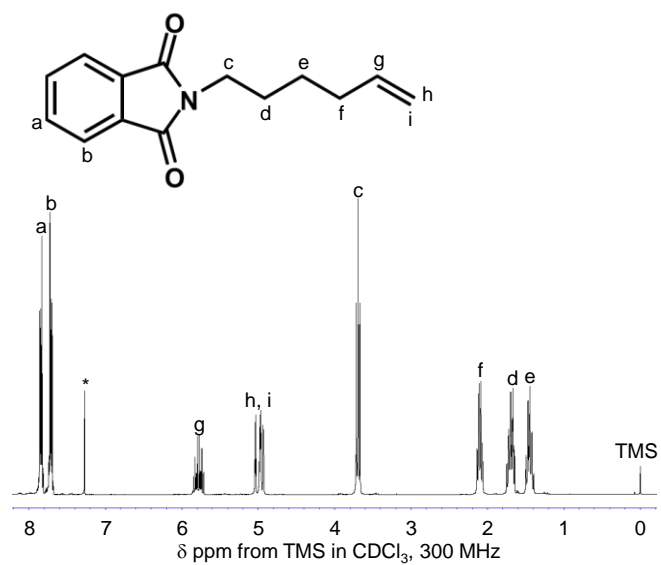
Figure 2-18. FT-IR spectra of **2** and **IL1**.

Table 2-1. FT-IR spectral data (ratio of peak height) of **2** and **IL1**.

	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H}) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\delta(\text{C-H}) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-F}) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{SO}_3^-) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{S=O}) / \nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
(IL1)	1	0.55	0.39	1.61	0.95	1.83
(2)	1	0.57	0.31	1.66	1.03	1.50

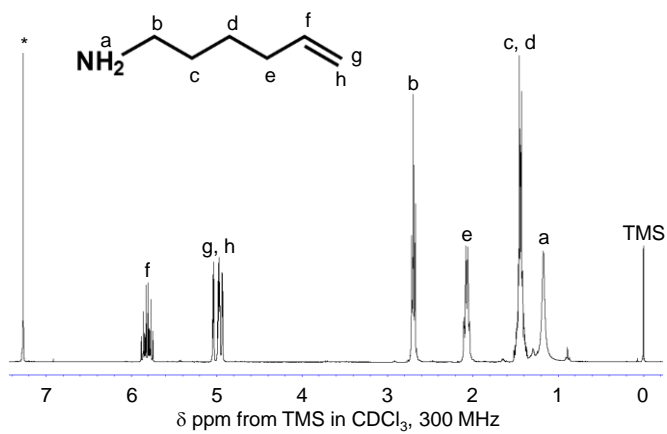


Scheme 2-4. Synthesis of an ammonium type ionic liquid containing a disulfide and terminal olefins.



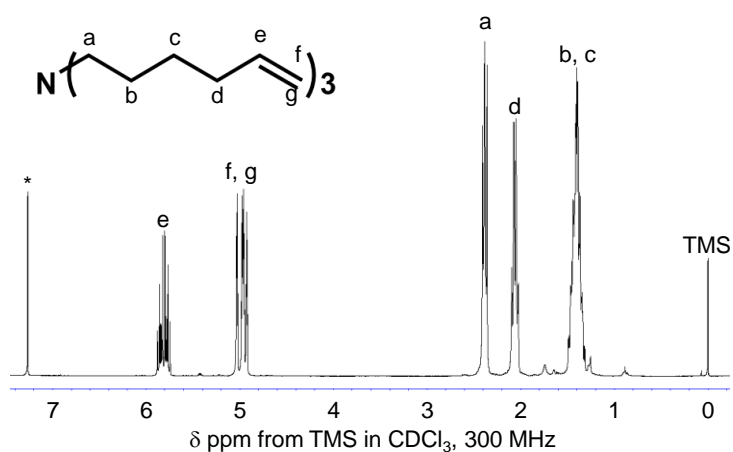
assignment	Chemical shift / ppm
e	1.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
d	1.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
f	2.08 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
c	3.69 (t, 2H, N- CH_2-)
h, i	4.92-5.04 (m, 2H, $=\text{CH}_2$)
g	5.77 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
b	7.72 (m, 2H, Ar)
a	7.83 (m, 2H, Ar)

Figure 2-19. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 6.



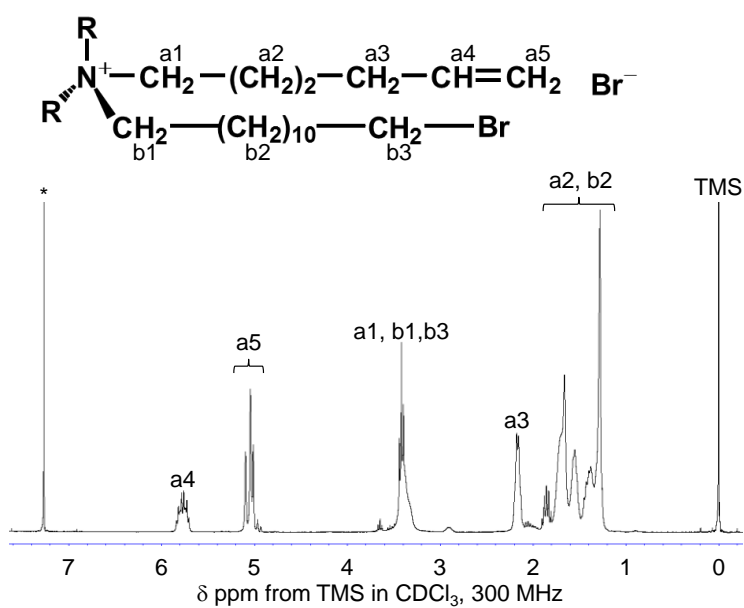
assignment	Chemical shift / ppm
a	1.17 (s, 2H, NH_2)
c, d	1.44 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)
e	2.08 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)
b	2.69 (t, 2H, N- CH_2-)
g, h	4.92-5.04 (m, 2H, $=\text{CH}_2$)
f	5.77 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

Figure 2-20. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 7.



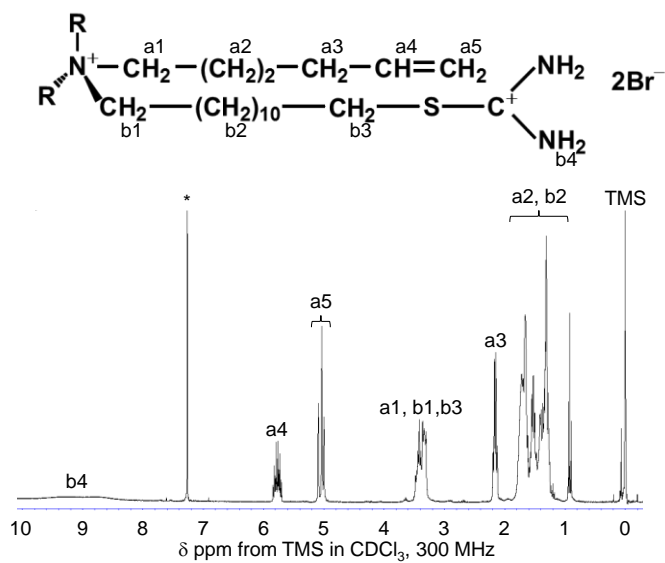
assignment	Chemical shift / ppm
b, c	1.41 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)
d	2.07 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)
a	3.41 (t, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-$)
f, g	4.91-5.04 (m, 6H, $=\text{CH}_2$)
e	5.80 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

Figure 2-21. ^1H -NMR spectrum of 8.



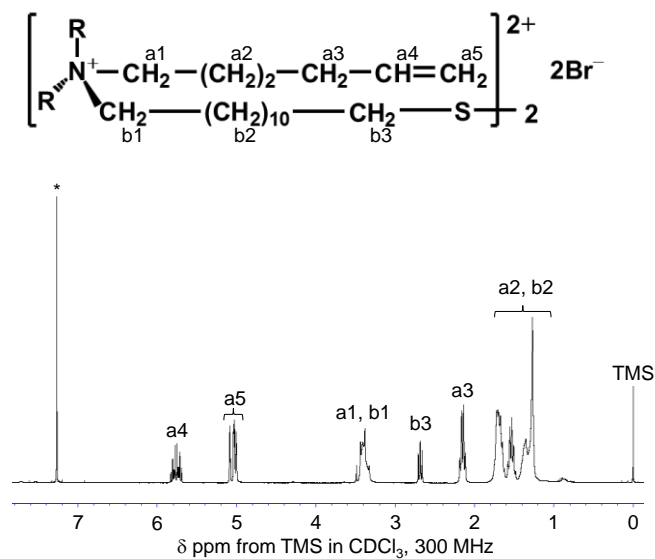
assignment	Chemical shift / ppm
a2, b2	1.26-1.85 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$)
a3	2.14 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)
a1, b1, b3	3.41 (m, 10H, N^+-CH_2- , $-\text{CH}_2\text{Br}$),
a5	4.97-5.09 (m, 6H, $=\text{CH}_2$)
a4	5.75 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

Figure 2-22. ^1H -NMR spectrum of 9.



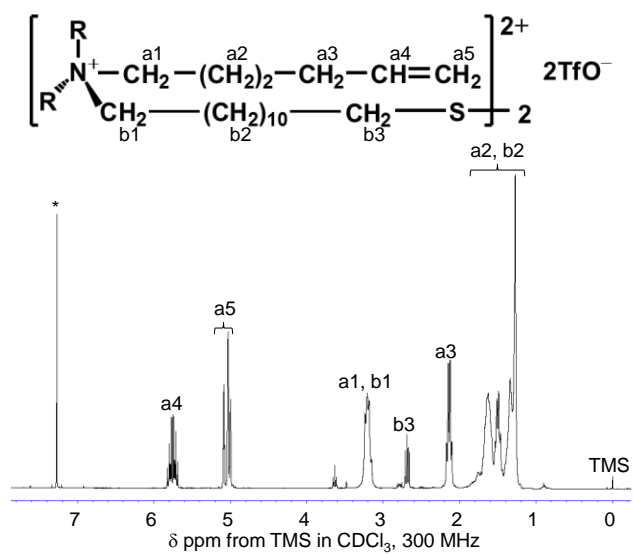
assignment	Chemical shift / ppm
a2, b2	1.26-1.85 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$)
a3	2.14 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)
a1, b1, b3	3.93 (t, 10H, N^+-CH_2- , $-\text{CH}_2\text{S}$)
a5	4.99-5.09 (m, 6H, $=\text{CH}_2$)
a4	5.76 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
b4	9.00 (br, 4H, C^+-NH_2)

Figure 2-23. ^1H -NMR spectrum of 10.



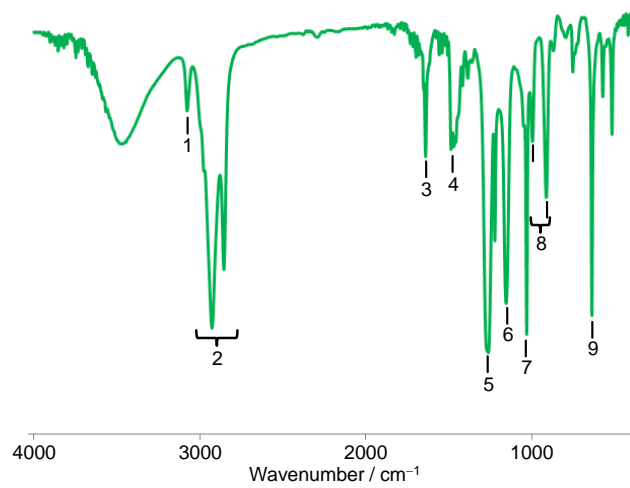
assignment	Chemical shift / ppm
a2, b2	1.26-1.72 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$)
a3	2.14 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$)
b3	2.68 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{S}$)
a1, b1	3.38 (m, 16H, N^+-CH_2-)
a5	5.00-5.09 (m, 12H, $=\text{CH}_2$)
a4	5.75 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

Figure 2-24. ^1H -NMR spectrum of 11.



assignment	Chemical shift / ppm
a2, b2	1.26-1.67 (m, 32H, $-CH_2-$)
a3	2.13 (m, 6H, $-CH_2-$)
b3	2.68 (t, 4H, $-CH_2S$)
a1, b1	3.24 (m, 16H, N^+-CH_2-)
a5	5.00-5.08 (m, 12H, $=CH_2$)
a4	5.76 (m, 6H, $-CH=CH_2$)

Figure 2-25. 1H -NMR spectrum of IL2.



	Wavenumber / cm^{-1}	Vibration mode
1	3076	$\nu(C-H_2)$
2	2926, 2855	$\nu(C-H)$
3	1640	$\nu(C=C)$
4	1470	$\delta_3(-CH_2-)$
5	1263	$\nu(C-F)$
6	1153	$\nu(SO_3^-)$
7	1032	$\nu(S=O)$
8	996, 912	$\delta(C-H)$
9	638	$\nu(C-S)$

Figure 2-26. FT-IR spectrum of IL2.

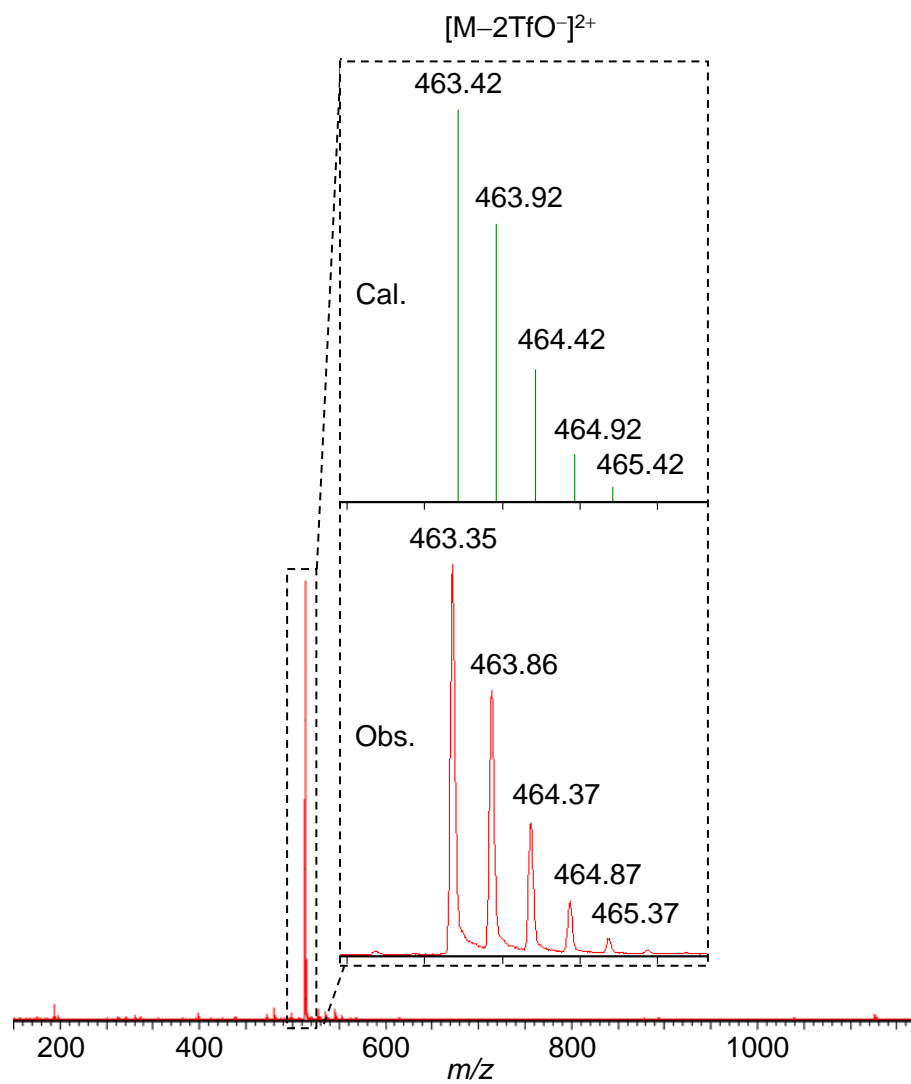


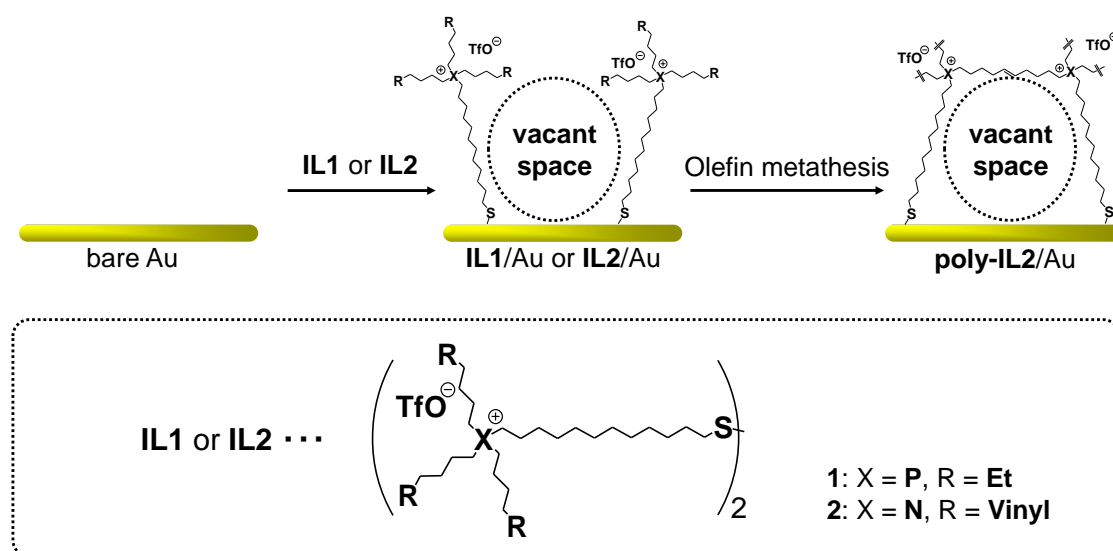
Figure 2-27. ESI-TOF-MS spectrum of **IL2** and its simulation pattern for $[M-2TfO]^{2+}$ (positive mode).

第3章：ジスルフィド部位を有するイオン液体の金電極上への修飾とその特性評価

3.1 緒言

本章では、第2章で合成したジスルフィド部位を有する各イオン液体を用いて、イオン液体修飾 Au 電極を作製した (Scheme 3-1)。mica を担体とした蒸着 Au 電極上へジスルフィド部位を有するイオン液体を滴下することで、目的のイオン液体修飾電極を得た。この方法はチオール基や、ジスルフィド部位を有する分子などを Au や Ag の表面に自己組織化単分子膜 (SAM) として修飾する方法を参考にしたものである¹⁻⁸⁾。また、ホスホニウム型イオン液体を修飾した Au 電極は、電気化学測定と表面増強赤外分光測定 (SEIRAS) の同時測定によって、その還元脱離挙動を電気化学的、分光学的に観測した。

尚、2015年現在、イオン液体を種々の担体表面に修飾したという報告例は決して少なくはないが、比較的新規性の強い研究分野であり、主にイミダゾリウム型イオン液体を電極やセラミックス材料等の表面に修飾した例が数多く報告されている⁹⁾。Bang Sook Lee 氏は、チオールを有したイミダゾリウム型イオン液体を Au 表面上に自己組織化単分子膜 (SAM) として修飾した例を報告している¹⁰⁾。修飾に用いたイミダゾリウムイオン液体の *N*-alkyl chain が短い場合 (炭素鎖数1 ~ 4) には、基板表面の濡れ性がカウンターアニオンによって大きく変化するが、*N*-alkyl chain が長い場合 (炭素鎖数5, 6) には濡れ性に対するカウンターアニオンの寄与は少ないことを報告している。こうした研究背景の中で、イミダゾリウム型と異なる構造を有したイオン液体を修飾した本研究はイオン液体修飾材料を取り扱う研究分野に対して新たな知見を与えるものである。



Scheme 3-1. Preparation of SAMs of IL1 and IL2 onto Au electrodes.

3.2 実験

3.2.1 薬品等

Au 電極の作製には田中貴金属製 ($\phi 1 \text{ mm}$, 99.999 %) の Au 線を用いた。また電極修飾に用いたイオン液体は、第 2 章で合成した **IL1** もしくは **IL2** を用いた。エタノールは日本アルコール販売株式会社より一般用のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。エタノール以外の溶媒は関東化学より一級以上のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。ミリ Q 水は、東京理科機械の蒸留水製造装置スチルエース SA-2100E 型で一度イオン交換及び蒸留したものを Millipore Milli-Q biocel A を通すことにより得たものを用いた。さらに Au の無電解めっき及び CV に用いた試薬は和光純薬もしくは Aldrich の一級以上のものを精製操作なしにそのまま用いた。

3.2.2 測定機器

3.2.2.1 赤外反射吸収分光スペクトル (IR-RAS)

測定装置は、日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 及び RAS PRO410-H を使用した。分解能は 2 cm^{-1} 、積算回数は 512 回に設定し、測定領域は波数 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ において行った。尚、サンプルに対するバックグラウンドには水素炎で anneal 処理した Au 電極を用いた。

3.2.2.2 サイクリックボルタンメトリー (CV)

測定装置は、北斗電工株式会社製電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。測定は三電極系で行い、作用極には各種 Au 電極 (bare 及びイオン液体修飾 Au 電極)、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。セルは Figure 3-14 に示す修飾電極測定専用の特注品を用いた。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.1 M NaClO_4 水溶液もしくは、 0.5 M KOH 水溶液を用いた。

3.2.2.3 SEIRAS 測定を利用した電位差 IR スペクトル (LSV-SEIRAS)

SEIRAS 測定装置は、DigiLab 社製フーリエ変換赤外分光光度計 FTS-7000 を使用した。分解能は 4 cm^{-1} に設定し、MCT 検出器によってスペクトルを検出した。尚、サンプルに対するバックグラウンドには 0 V vs. Ag/AgCl における電極のスペクトルを設定することで電位差 IR スペクトルを測定した。電気化学測定装置は、BAS 株式会社製電気化学測定システム ALS600 シリーズを使用した。測定は三電極系で行い、作用極には Si プリズム表面を金で無電解めっきし **IL1** を修飾した電極、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した (Figure 3-15)。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.5 M KOH 水溶液を用いた。

3.2.3 イオン液体修飾 Au 電極の作製

各イオン液体の修飾電極の作製は、過去の実験例¹⁻⁸⁾を基に以下に示す方法で行った。

3.2.3.1 蒸着 Au 電極の作製

蒸着 Au 電極はシンク製真空抵抗加熱蒸着装置 SK-80K を用いて mica 上に Au の薄膜層を形成させることにより作成した。最初に、mica を $14 \times 14 \text{ mm}^2$ 四方に切り出し、テープを用いて mica の表面を劈開することで平滑面を露出させた。次いで $\phi 1 \text{ mm}$ の Au wire を適量切り出し、それをアセトンで湿らせたキムワイプで拭き、汚れを落とした。乾燥後、これを適当な大きさに丸めて蒸着装置内のバスケットに収まるように設置した。続いて先に切り出した mica を露出させた平滑面が Au wire が入ったバスケット側に向くように蒸着装置内のサンプルホルダーに設置した。その後、装置のチャンバー内をロータリーポンプ、ターボ分子ポンプを用いて一晩真空引きすることによって $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ まで減圧し、ランプヒーターを用いてチャンバー内を $300 \text{ }^\circ\text{C}$ に温度調製し、真空到達度が一定になるまで mica を数時間 baking した。次に抵抗加熱器を用いて Au wire を加熱し、蒸着速度を平均 0.9 \AA/s として、 $2,000 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着した。最後に得られた蒸着 Au 電極を水素炎で annealing した後、各種実験に用いた。

3.2.3.2 蒸着 Au の表面積算出

蒸着金の表面積 (A) は、 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での CV 測定を行い、酸化被膜の還元反応時の電気量 (理論値 : $444 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$)¹¹⁾ から算出した ($A = 0.684 \text{ cm}^{-2}$)。

3.2.3.3 ジスルフィド含有ホスホニウム型イオン液体の蒸着 Au 電極への修飾

2 章で合成した **IL1** をパスツールピペットを用いて Au 電極上に数滴滴下した。数日間静置させた後、Au 電極上の余剰のイオン液体をエタノール、クロロホルムの順でリンスし、2 時間ほど真空ラインを用いて乾燥させた。以降、**IL1** を修飾した Au 電極を **IL1/Au** と表記する。

3.2.3.4 末端二重結合を有するジスルフィド含有アンモニウム型イオン液体の蒸着 Au 電極への修飾

2 章で合成した **IL2** をパスツールピペットを用いて Au 電極上に数滴滴下した。1 日静置させた後、Au 電極上の余剰のイオン液体をエタノール、クロロホルムの順でリンスし、2 時間ほど真空ラインを用いて乾燥させた。以降、**IL2** を修飾した Au 電極を **IL2/Au** と表記する。

3.2.3.5 **IL2/Au** のオレフィンメタセシス反応を用いた架橋実験¹²⁻¹⁴⁾

2 mg の Grubbs catalyst 2nd generation を 5 ml のジクロロメタンに溶解させた溶液に **IL2/Au** を浸漬させ、スターラー上で数時間攪拌した。その後その電極を取り出しジクロロ

メタンで洗浄した。以降、この末端二重結合を架橋させた **IL2** 修飾電極を **poly-IL2/Au** と表記する。

3.2.3.6 無電解 Au めっき電極の作製¹⁵⁾

Na(AuCl₄)·2H₂O (0.11 g) を 10 mL のミリ Q 水に溶解させ、溶液 A とする。Na₂SO₃ (0.37 g)、Na₂S₂O₃ (0.24 g) 及び NH₄Cl (0.05 g) をミリ Q 水に溶解させ、溶液 B とする。1 mL の溶液 B に対して 1 mL の溶液 A をゆっくりと滴下した後、1 mL の 2 % HF 水溶液を加え無電解 Au めっき溶液とした。この無電解 Au めっき溶液を 55°C に設定したホットプレート上で加熱した。表面をフッ化アンモニウムでエッチングした ATR-Si プリズムを加熱した無電解 Au めっき溶液中に数分間浸漬させた後、ミリ Q 水で Au めっきした表面を洗浄し、窒素ガスを吹きかけて乾燥させた。

3.2.3.7 ジスルフィド含有ホスホニウム型イオン液体の無電解めっき Au 電極への修飾

11 mM に調整した **IL1** のエタノール溶液を無電解めっきした Au 電極上に 100 μL 滴下し、5 日間静置した後、電極上の余剰の **IL1** をアセトンでリンスし、窒素ガスを吹きかけて電極表面を乾燥させた。

3.2.4 オクタデカンチオール修飾 Au 電極の作製

エタノールにオクタデカンチオールを溶解し濃度が 1 mM になるように調整した。この溶液中へ蒸着 Au 電極を 1 週間浸漬させた後、Au 電極をエタノール、ミリ Q 水の順でリンスし、2 時間ほど真空ラインを用いて乾燥させた。

3.3 結果と考察

3.3.1 **IL1/Au** のキャラクタリゼーション

3.3.1.1 IR-RAS による **IL1/Au** のキャラクタリゼーション

3.2.3.3 で製作した **IL1/Au** に対して、IR-RAS 測定を行った (Figure 3-1)。そのスペクトルにおいて、修飾に用いたイオン液体 **IL1** に由来する官能基のものと思われる吸収が観測された。2952、2920、2850 cm⁻¹ にイオン液体 **IL1** のカチオン部分の C-H 伸縮振動、1464 cm⁻¹ にカチオン部分の C-H 変角振動、1265 cm⁻¹ にアニオン部分の C-F 伸縮振動、1154 cm⁻¹ にアニオン部分の SO₃⁻ の伸縮振動、1029 cm⁻¹ にアニオン部分の S=O 伸縮振動が観測された。この結果を **IL1** の IR-ATR スペクトルと比較したところ、2 つのスペクトルがよく一致したことから、**IL1** が Au 電極上に修飾されていることが示

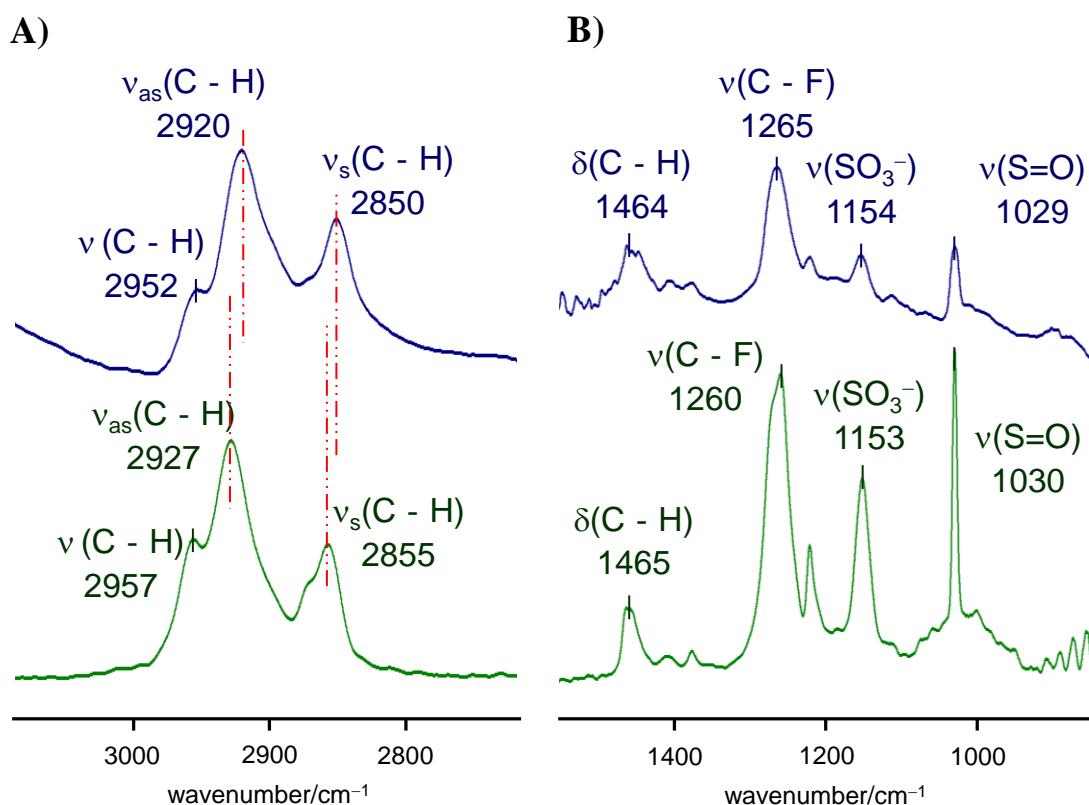


Figure 3-1. FT-IR spectra of **IL1**/Au (blue) and **IL1** (green). A) is focused on 2800 ~ 3000 cm⁻¹. B) is focused on 1000 ~ 1400 cm⁻¹.

唆された。

IL1/Auのスペクトルにおいて、C-H伸縮振動に帰属されるピークの中でも $v_{\text{C-H(as)}}$ の振動モードに帰属される吸収ピークが修飾に用いた**IL1**に比べて低波数側に7 cm⁻¹シフトしていた (2927 cm⁻¹ → 2920 cm⁻¹)。過去の報告によれば、このような吸収ピークのシフトはアルキル鎖を有する分子をAu電極表面に修飾した際の挙動に一致する¹⁶⁾。また $v_{as}(\text{C-H})$ の振動モードに帰属されるピークの低波数側へのシフトは*trans*配座のアルキル鎖が増加したためであるともされている¹⁶⁾。このことから、Au電極に修飾された**IL1**では*trans*配座のアルキル鎖の部分が増加していることが示唆された。また、同報告では、分子のアルキル鎖が短くなるにつれて、*trans*配座のアルキル鎖が増加することを示唆している¹⁶⁾。本研究においても、**IL1**がAu電極に修飾されることによって、リン原子を架橋しているアルキル鎖がジスルフィド結合をはさんで炭素鎖数24であったものが、**IL1**のジスルフィド結合が切れ、炭素鎖数12と短くなったことで同様の効果が現れたのでと考えられる。次に、C-H変角振動に帰属されるピークを**IL1**と比較すると、**IL1**/Auではピーク強度の低下と若干のピークのブロードが確認された。過去の報告によれば、このようなピークの変化はアルキル鎖の長さが短いものに顕著であるとされている¹⁶⁾。これは、**IL1**がAu電極に修飾されることによって、リン原子を架橋しているアルキル鎖がジスルフィド結合をはさんで炭素鎖数24であったものが、**IL1**のジスルフィド結合が切れ、炭素鎖数12と短くなったことで同様の効果が現れたので

Table 3-1. FT-IR data (ratio of peak height) of **IL1** and **IL1/Au**.

	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\delta(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-F})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{SO}_3^-)/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{S=O})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
IL1	1	0.57	0.39	1.64	0.96	1.86
IL1/Au	1	0.38	0.37	0.88	0.20	0.46

Table 3-2. FT-IR data (ratio of peak height) of **IL1** corrected with ATR error and **IL1/Au**.

	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\delta(\text{C-H})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-F})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{SO}_3^-)/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	$\nu(\text{S=O})/\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
IL1	1	0.55	0.20	0.73	0.37	0.64
IL1/Au	1	0.38	0.37	0.88	0.20	0.46

あると考えられ、C-H伸縮振動に由来する吸収の変化から検討された結果に一致する。最後に、**IL1**及び**IL1/Au**におけるピーク高さ比を示したものをTable 3-1に示した。**IL1**及び**IL1/Au**のC-H結合に由来するピーク高さの比には大きな差が観測されなかったが、アニオンに含まれる結合に由来する吸収のピーク強度の比には明らかな差が観測された。この観測結果は**IL1**及び**IL1/Au**を測定した際の測定法の違いに原因があると考えた。**IL1**はATR法で測定されており、**IL1/Au**はRAS法によって測定されている。一般的にATR法には波長依存性が存在しており、高波数側の吸収強度が実際よりも弱く観測されることが分かっている。そのため、**IL1**において高波数側に存在するC-H伸縮振動に由来する吸収強度が実際より弱く観測されたため、Table 3-1のような差が生じたものと考えられる。この結果を踏まえて、**IL1**の測定結果に日本分光社製FT/IR-4000,6000 Series 用Spectra Manager Version 2.08Dの解析機能を利用してATR補正を施したスペクトルから得られたピーク強度の比をTable 3-2に示した。Table 3-2においてはTable 3-1のような大きな差は観測されなかった。この結果より、**IL1**はAu上へ修飾された後も修飾される前の状態同様にカチオンとアニオンが1：1の関係を保っていることが示唆された。

3.3.1.2 0.1 M NaClO₄水溶液中における **IL1/Au** の CV 測定

3.2.3.2で作製した**IL1/Au**及びbare Au電極を作用極として、0.1 M NaClO₄水溶液中で-0.1 ~ 0.6 V vs. Ag/AgClの範囲において100 mV s⁻¹で掃引することによりCV測定を行った。その際のボルタモグラムをFigure 3-2に示した。bare Auを作用極としたボルタモグラムにおいては、bare Au電極に特徴的な電解質ClO₄⁻の吸着による吸着波が観測された¹⁷⁾。一方、**IL1/Au**を作用極としたボルタモグラムではそのような吸着波は観測されず、バックグラウンド電流が十分に小さくなっていることが観測された。こうした挙動はAu上にイオン液体分子が修飾されたことに起因していると考えられる。一般的にAu表面に修飾分子が存在することによって電極表面への荷電粒子の接近が阻害され、しばしば、その電気化学的な応答が阻害されることが知られている¹⁸⁾。本

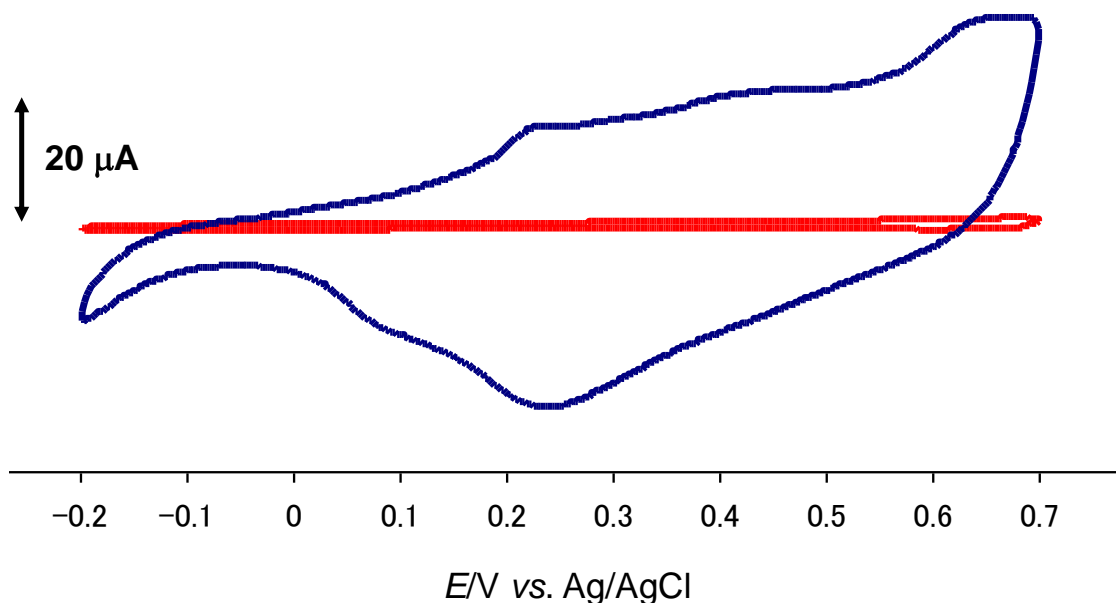


Figure 3-2. Cyclic voltammograms of bare Au (blue) and **IL1**/Au (red). Counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1M NaClO₄aq., scan rate: 0.1 V s⁻¹.

研究においても、**IL1**/Au におけるイオン液体分子が同様の働きをし、ClO₄⁻の Au 表面への特異的な吸着が阻害されたため、バックグラウンド電流が減少したものと考えられる。従って電気化学測定からも **IL1**が Au 電極上へ修飾されていることが示唆された。

3.3.1.3 0.5 M KOH 水溶液中における **IL1**/Au の LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定

3.2.3.3 で作製した **IL1**/Au を作用極に、0.5 M KOH 水溶液中で 0 ~ -1.3 V vs. Ag/AgCl まで 10 mV s⁻¹ で掃引することにより、チオールの還元脱離反応を行った (Figure 3-3)。得られた還元波のピーク電気量 (Q) を求め、以下の式により表面被覆率 (Γ) を算出した。

$$\Gamma = Q / (n \cdot A \cdot F) \quad (\text{eq. 3-1})$$

[n ; 反応電子数、 A ; 電極表面積、 F ; ファラデー定数]

得られた表面被覆率 (Γ) は、 $9.1 (\pm 4.3) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。ここで、**IL1**が Au 表面に最密充填された際の理論値をジスルフィドが開裂した状態の **IL1**の CPK モデル (Figure 3-16) よりジスルフィドが開裂した場合の **IL1**を直径 10 Å の球と見なして見積もったところ、 $2.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。尚、ここで採用した CPK モデルは **IL1**/Au の IR-RAS 測定より、**IL1**の Au 上への修飾によって *trans* 配座が増加したという考察より、アルキル鎖が *all trans* 配座のものを想定した。ここで、実際に Au 電極へ修飾された **IL1**の被覆率が最密充填された場合の半分程度あることに関しては、**IL1**におけるホスホニウムカチオン同士の静電反発によるものと考えられる。静電反発による相互作

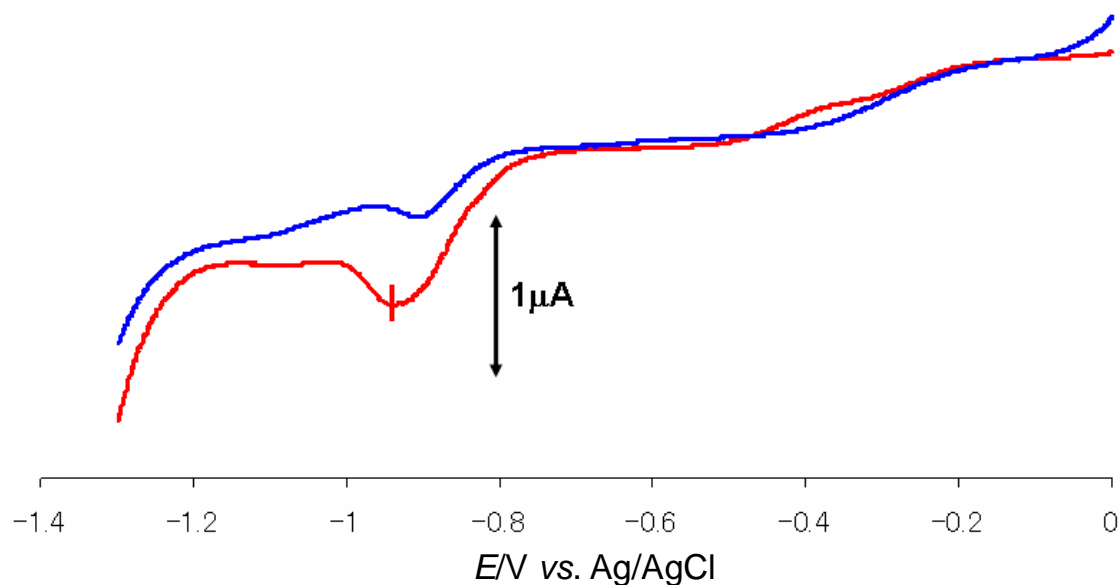


Figure 3-3. Linear sweep voltammograms of the **IL1**/Au. First (red) and seventh sweeps (blue). Counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgCl, electrolyte: 0.5M KOH_{aq.}, scan rate: 0.01 V s⁻¹.

用によって **IL1**は最密充填されなかったと考えた。さらに、Au 上へ修飾された **IL1**分子の隣り合う分子間の距離についても考察を行った。Au 上に修飾された **IL1**分子のヘキシル基が隣り合う **IL1**分子のヘキシル基と重なり合わないという条件の下、最密充填された場合の配列図を Figure 3-17のように仮定した。Figure 3-17のように **IL1**分子が修飾された場合、その理論被覆率は $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、実際に観測された **IL1**の被覆率は $9.1 (\pm 4.3) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であることから、Au 上へ修飾された **IL1**の分子間は互いのヘキシル基が重なり合わない程度に離れていることが示唆された。

最後に、**IL1**の被覆率を *n*-alkanethiolがAu上へ修飾した際の被覆率と比較した。一般的な *n*-alkanethiolのAu(111) 表面での表面被覆率は最も密に修飾された状態で $7.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であるという報告がなされている¹⁹⁾。さらに、比較対象実験として修飾に用いた**IL1**とほぼ同等の長さを有する *n*-alkanethiolのAu電極表面における被覆率を測定した。この対照実験において、**IL1**がAu電極上へ修飾された場合リン原子を挟んで最長で炭素数18のアルキル鎖を有していることから、修飾に用いた *n*-alkanethiolにはオクタデカンチオールを採用した。その結果、オクタデカンチオールのAu電極上での被覆率は $5.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、両者の被覆率を比較すると、**IL1**/Auの被覆率はオクタデカンチオールの被覆率のおよそ2割程度であることが分かる。これは、**IL1**/Auの作製に用いた**IL1**が3本のヘキシル基を有するヘッドグループの大きな分子であることや、先に考察したホスホニウムカチオン同士の静電反発力に起因していると考えられる。よって、*n*-alkanethiolであるオクタデカンチオールに比べて**IL1**の分子同士が密に配向することなく修飾の割合が減少したものと考えられる。この考察及び、Au上へ修飾された**IL1**の分子間は互いのヘキシル基が重なり合わない程度に離れてい

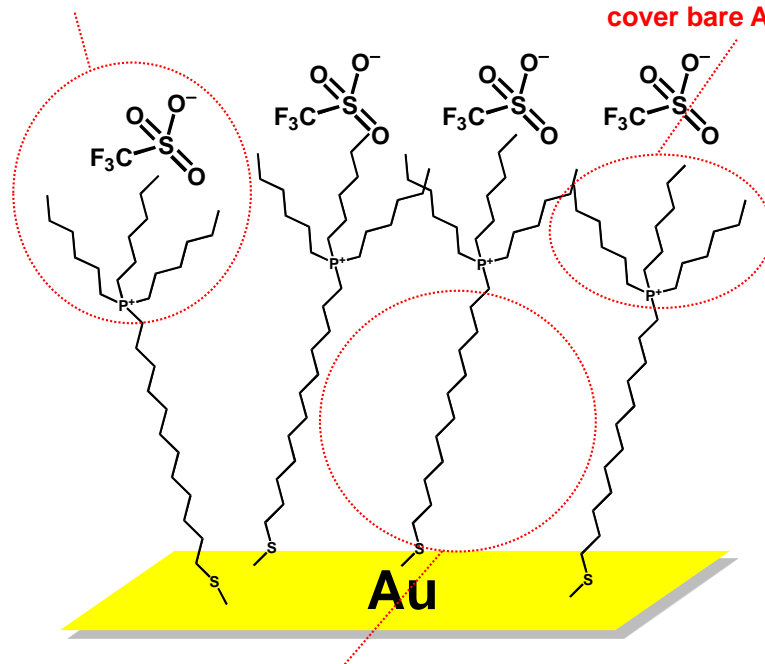
るという考察から、Au上に修飾された**IL1**のヘッドグループとなるヘキシル基と**IL1**がAu-S結合を形成していないbare Au表面の間にはある程度の空間が存在していると考えた。ここで、その空間について議論するため、まず初めにオクタデカンチオールの被覆率と**IL1**/Auの被覆率の差をとった。その結果、およそ $4.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となり、**IL1**/Au上には $4.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ の割合でAu-S結合を形成可能なbare Au面が存在していると考えた。ここで、オクタデカンチオールと**IL1**のヘッドグループとなる3本のヘキシル基を有するホスホニウムカチオン部位とアンカー部位であるAu-S結合部位を繋ぐドデシル基は同様の構造を有することから、Au表面における各々の分子が占める面積は同程度であるとみなせる。よって、**IL1**が修飾された面積と**IL1**が修飾されていない面積の比は実際の**IL1**の被覆率 ($9.1 (\pm 4.3) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) とオクタデカンチオールの被覆率と**IL1**の被覆率の差 ($4.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) で見積もることができる。その比は (**IL1**が修飾された面積) : (**IL1**が修飾されていない面積) = 1 : 4.7となり、この結果から、**IL1**/Auの約80%はbare Auが占めており、他の分子が導入可能な空間存在していると考えられる。

3.3.1.4 IR 測定及び電気化学測定より予測される **IL1**/Au の環境

IL1/Auにおいて、IR 測定からは**IL1**の場合に比べて *trans* 配座が増加したことや、カチオンとアニオンの関係が1:1を保っていることが示唆された。また、電気化学測定からは、**IL1**/Auを作用極とした場合の電気二重層の充電電流がbare Auの場合に比べて減少したことや、比較的他の分子が入り込めるような空間的隙間が存在すること

The ratio of OTf⁻ for a phosphonium cation is "1:1".

The head groups of **IL**/Au cover bare Au surface.



There is interspace where another molecules can be introduced among ionic liquid molecules modified on a Au.

Figure 3-4. The proposed structure of **IL1**/Au.

が示唆された。以上の点から、**IL1**/Au の環境を次のように考察した。*trans* 配座が増加したこと及び **IL1**/Au の被覆率から **IL1** は Au 表面で Figure 3-4 のようにリン原子に結合している 3 本のヘキシル基がヘッドグループとなる形で修飾されていると考えた。また、比較的他の分子が入り込めるような空間的隙間が存在することが示唆されたにもかかわらず、電気二重層の充電電流が bare Au の場合に比べて減少したことより、ヘキシル基が **IL1** の修飾されていない Au 表面を覆い隠す形をとっていると考えられる。これによって、Au 表面への荷電粒子の接近が阻害され、電気二重層の充電電流が bare Au の場合に比べて減少したと考えられる。そのため、**IL1**/Au における Au 表面とヘッドグループとなるヘキシル基に挟まれた空間は外界からの溶媒分子や気体分子からの積極的な攻撃を受けにくい環境になっていることが予想される。

3.3.2 **IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.2.1 FT-IR(RAS)による **IL2**/Au のキャラクタリゼーション

IL2/Au に対して IR-RAS 測定を行った(Figure 3-5)。その結果、イオン液体のカチオンのアルキル鎖の非対称 C-H 伸縮振動を 2925 cm^{-1} に、対称 C-H 伸縮振動を 2854 cm^{-1} に観測した。またカチオンの末端二重結合の CH_2 伸縮振動を 3075 cm^{-1} に、 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動を 1640 cm^{-1} に、C-H 変角振動 $996, 914\text{ cm}^{-1}$ に観測した。また、アニオンに由来する C-F 伸縮振動を 1272 cm^{-1} 、 SO_3^- 伸縮振動を 1155 cm^{-1} に S=O 伸縮振動を 1032 cm^{-1} に観測した。さらに、カチオン、アニオン両方に由来する C-S 伸縮振動を 639 cm^{-1} に観測した。これらのピークについてイオン液体そのものと比較するとそれぞれほぼ

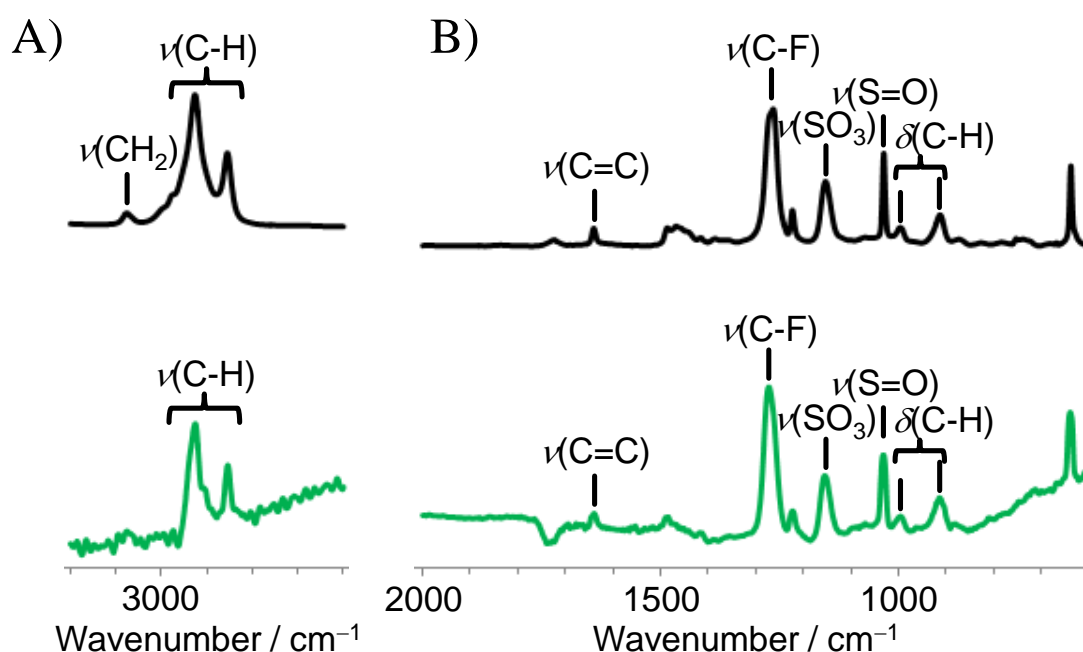


Figure 3-5. FT-IR spectra of **IL2**/Au (green) and **IL2** (black). A) is focused on $2600 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$. B) is focused on $600 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$.

同じ波数に各々のピークを観測した。この結果より、イオン液体は大きな構造変化を起こさず Au 電極上に修飾されていることが示唆された。

3.3.2.2 0.1 M NaClO₄ 水溶液中での IL2/Au の CV 測定

IL2/Au および bare Au 電極を作用極として、0.1 M NaClO₄ 水溶液中で CV 測定を行った(Figure 3-6)。bare Au を作用極としたボルタモグラムにおいては、bare Au 電極に特徴的な電解質 ClO₄⁻ イオンの吸着による吸着波が観測された¹⁷⁾。一方、IL2/Au を作用極としたボルタモグラムではそのような吸着波は観測されなかった。こうした挙動は Au 上にイオン液体分子が修飾されたことに起因していると考えられる。一般的に Au 表面に修飾分子が存在することによって電極表面への荷電粒子の接近が阻害され、しばしば、その電気化学的な応答が阻害されることが知られている¹⁸⁾。本研究においても、IL2/Au におけるイオン液体分子が同様の働きをし、ClO₄⁻ イオンの Au 表面への特異的な吸着が阻害されたため吸着波が観測されなかったと考えられる。

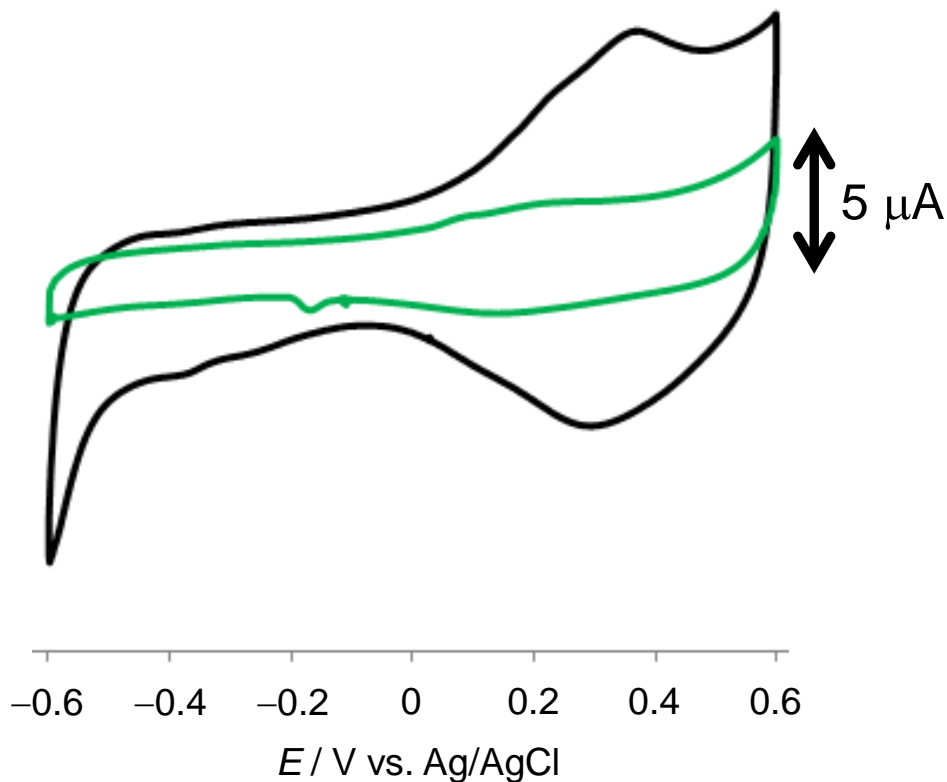


Figure 3-6. Cyclic voltammograms of bare Au (black) and IL2/Au (green). Counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1M NaClO₄aq., scan rate: 0.1 V s⁻¹.

3.3.2.3 0.5 M KOH 水溶液中での **IL2**/Au の LSV 測定

IL2/Au を作用極として、0.5 M KOH 水溶液中で $0 \sim -1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ まで 10 mV s^{-1} で掃引することにより、チオールの還元脱離反応を行った (Figure 3-7)。LSV 測定により、Au 電極に結合しているチオールの還元反応における電気量 (Q) から、イオン液体の表面被覆率を eq. 3-1 により算出した。その結果、**IL2**/Au の表面被覆率は $2.7 \times (\pm 1.5) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ 程度となった。過去の報告から *n*-alkanethiol が Au(111) 面に最も密に修飾した場合、その表面被覆率は $7.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であることがわかっている¹⁹⁾。また、**IL2**/Au の被覆率をオクタデカンチオールの被覆率と比較すると **IL2**/Au の表面被覆率は半分程度の値である。一般に自己組織化単分子膜 (SAM) をとして分子を表面に修飾する際、アルキル鎖が長い方が、分子が密に修飾され安定な SAM を形成することが知られている¹⁶⁾。しかし、**IL2**/Au では、Au 電極に結合しているアルキル鎖の末端に炭素数 6 のアルキル鎖が 3 つ存在し、大きな立体障害があると考えられる。また Au 電極に結合しているイオン液体のカチオンどうしの静電反発によってオクタデカンチオールとくらべて小さな表面被覆率になったものと考えられる。

次に、ホスホニウム型イオン液体 (**IL1**) を Au 電極上に修飾した場合と比較した。**IL1** を電極修飾に用いた場合の表面被覆率は、 $9.1 (\pm 4.3) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ である。一方で、**IL2** を電極修飾に用いた場合の表面被覆率は **IL1** の被覆率に比べて 2~3 倍程度大きな値となっている。本項では、**IL2** の表面被覆率は Au 電極表面を凹凸のない平滑な表面と仮定した場合の表面積 (O リングの内径より求められる電極面積: 0.456 cm^2) を

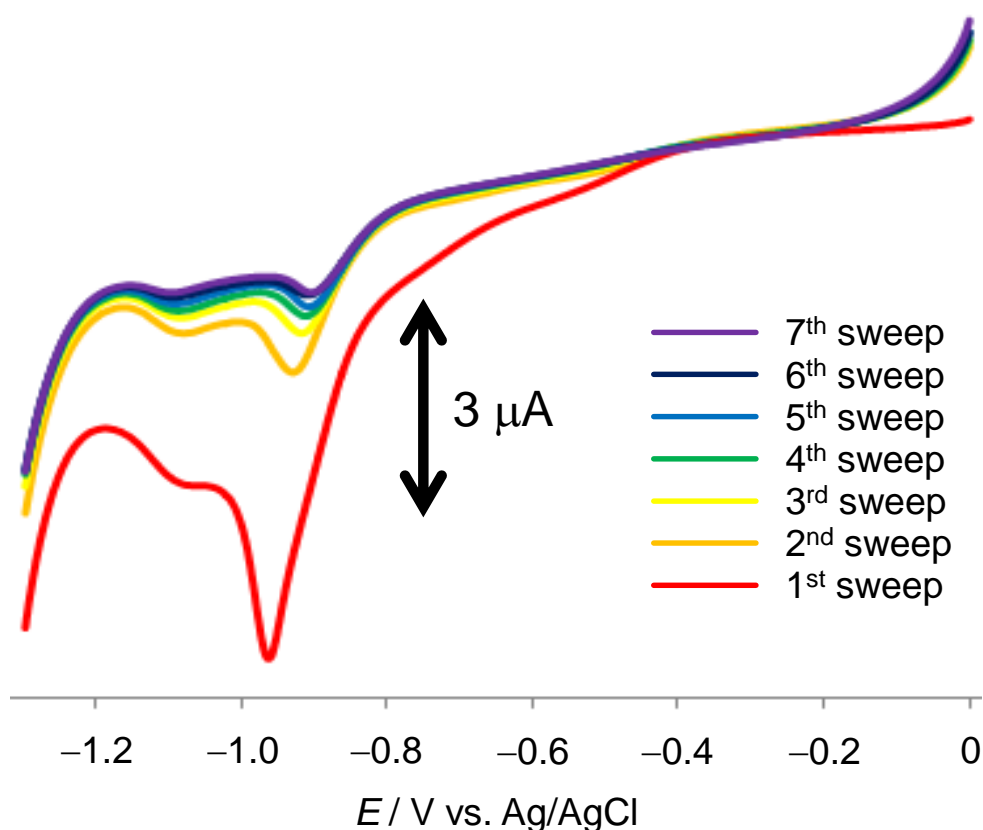


Figure 3-7. Linear sweep voltammograms of the **IL2**/Au. Counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgCl, electrolyte: 0.5M KOH aq., scan rate: 0.01 V s^{-1} .

用いて算出されている。しかし、実際の Au 電極表面には凹凸が存在するため実験的に求めた実際の表面積は、今回表面被覆率の算出に使用した表面積より最大で 1.2 ~ 1.3 倍程度大きくなることが予想される。この点を踏まえた上でも、**IL2**/Au の表面被覆率は **IL1**/Au のものと比べ大きな値である。3.3.1.3 において、**IL1**/Au では **IL1** の分子同士が重なり合わない間隔で電極上に修飾されていると考察されている (Figure S3-4) この考察結果をもとに、**IL2**/Au では **IL2** 分子同士が多少重なり合うような間隔で電極上に修飾されているのではないかと考えた。従って、得られた **IL2**/Au の被覆率をもとに、**IL2** 分子がどの程度重なり合って修飾されているかを考察した。アンモニウム型イオン液体 (**IL2**) をホスホニウム型イオン液体 (**IL1**) と同様に直径 10 Å の球と仮定する。被覆率をもとに算出した単位面積当たりの分子数から一辺 20 Å の正方形中に、**IL2** が 6.5 分子修飾されていると考えられる (Figure 3-18)。これはイオン液体同士が 39% 程度重なった状態であると考えられる。このようにイオン液体が重なり合うように修飾された理由として、アンモニウム型イオン液体の 4 級窒素原子はホスホニウム型イオン液体の 4 級リン原子と比較して、小さな原子でありカチオン同士の静電反発が減少したためであると考えられる。これについて第 2 章の ¹H-NMR の結果をもとに考察する。アンモニウム型イオン液体では、アニオン交換の際に 4 級窒素原子に隣接したメチレンのピークが 0.14 ppm ほどシフトすることがわかった²⁰⁾。一方ホスホニウム型イオン液体の場合、0.25 ppm のシフトが観測されている²⁰⁾。また 4 級窒素原子に隣接したメチレンのピークは 3.24 ppm 付近に観測されるのに対し、4 級リン原子に隣接したメチレンのピークは 2.20 ppm 付近に観測されている²⁰⁾。これは、4 級窒素原子は 4 級リン原子に比べ小さく、4 級カチオン中心の与える周囲への電子的影響が小さいためであると考えられる。このことからアンモニウム型イオン液体はホスホニウム型イオン液体と比べ、正電荷の影響が小さくなり、表面被覆率が増大したと考えられる。

3.3.3 poly-**IL2**/Au のキャラクタリゼーション

3.3.3.1 FT-IR(RAS)による poly-**IL2**/Au のキャラクタリゼーション

poly-**IL2**/Au に対して IR-RAS 測定を行った (Figure 3-8)。その結果、イオン液体のカチオンのアルキル鎖の非対称 C-H 伸縮振動を 2925 cm⁻¹ に、対称 C-H 伸縮振動を 2855 cm⁻¹ に観測した。またアニオンに由来する C-F 伸縮振動を 1272 cm⁻¹、SO₃⁻伸縮振動を 1153 cm⁻¹ に S=O 伸縮振動を 1032 cm⁻¹ に観測した。639 cm⁻¹ にカチオン、アニオン両方に由来する C-S 伸縮振動を観測した。架橋前後の IR スペクトルを比較すると、末端二重結合に特徴的な 1640 cm⁻¹ の C=C 伸縮振動、996, 912 cm⁻¹ の C-H 変角振動が消失していたことから、末端二重結合の架橋が行われていることが示唆された。さらに、架橋後に生成すると考えられる *trans* アルケンに特徴的な 1675 ~ 1665 cm⁻¹ の C=C 伸縮振動、965 cm⁻¹ の C-H 変角振動または *cis* アルケンに特徴的な 1665 ~

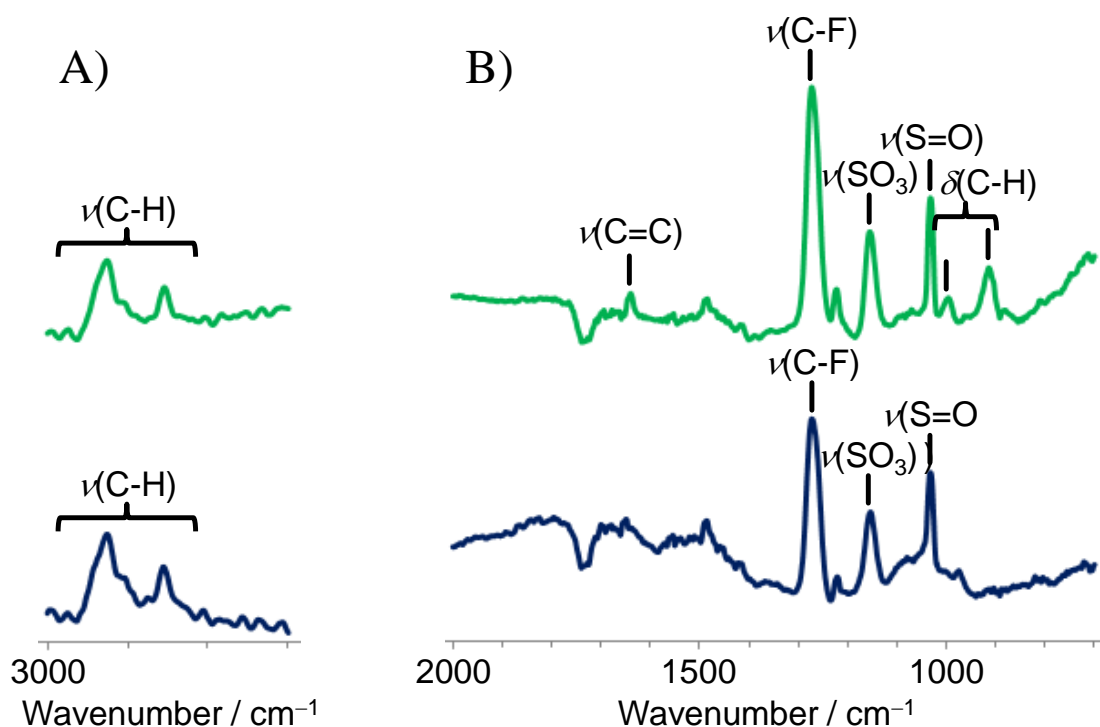


Figure 3-8. FT-IR spectra of **IL2/Au** (green) and **poly-IL2** (blue). A) is focused on 2700 ~ 3000 cm^{-1} . B) is focused on 700 ~ 2000 cm^{-1} .

1650 cm^{-1} の C=C 伸縮振動も観測されなかった。IR-RAS 測定では表面選択率が存在するが、これは金属基板表面に対し垂直な双極子モーメントを持つ分子振動のみが強調され、IR の吸収として検出されるというものである²¹⁾。従って、金属表面に対し垂直な結合は高感度に観測され、表面に対し平行な結合はほとんど観測されない。これを踏まえると、架橋する前の末端二重結合は Au 表面に対し垂直に近い角度で存在しているため観測されたのに対し、架橋によって生成したイオン液体分子間の二重結合は Au 表面に対し平行に近くなり、ピークが観測できなかったと考えられる。また架橋に用いた第二世代 Grubbs 触媒に由来するピーク (Figure 3-19) が観測されなかったことから、Grubbs 触媒がイオン液体層中に存在していないことが示唆された。

3.3.4 LSV-SEIRAS による IL1/Au におけるイオン液体の還元脱離挙動の観察

3.3.4.1 表面増強赤外分光法 (SEIRAS 法)

SEIRAS 法では、ATR 配置された Si プリズムから染み出したエバネッセント波をその表面に堆積させた金属薄膜によって表面増強させることで、金属薄膜表面に吸着した化学種のみを選択的かつ高感度に検出することを実現し、分光学的に表面の構造を観察することを可能としている²²⁾。過去に、SEIRAS を電気化学測定と組み合わせることで、電極界面における水分子の電位差 IR スペクトルを測定し、その挙動を観察した例も報告されている²³⁾。SEIRAS 法を本研究に応用することで、電極表面に固定化されたイオン液体の電極

電位変化に伴う構造情報を分光学的に観測し、その挙動を詳細に議論できると考えた。

本項では、Au 電極表面に修飾されたイオン液体 (IL1) の還元脱離挙動を観察した。Figure S3-2 に示すセルは Au を無電解めっきした Si プリズムを ATR 配置にすることで、電気化学測定と SEIRAS 測定を同時に行うことを可能とした電気化学セルである。この Au 電極を作用極とし、この表面に IL1 を修飾することで、修飾された IL1 の電極表面における電気化学的な挙動を SEIRAS によって分光学的に解析することができる。本研究では 0.5 M KOH 水溶液中における IL1/Au の電位差 SEIRAS スペクトルを測定することで、電極表面に修飾された IL1 分子の還元脱離に際する挙動を電気化学的、分光学的に解析した。

3.3.4.2 0.5 M KOH 水溶液中での IL1/Au の LSV 測定

Figure 3-9 は Si プリズム上にめっきされた Au 電極上に修飾されたイオン液体の 0.5 M KOH 水溶液中における LSV の結果である。掃引 1 回目のボルタモグラムにおいて、 -0.8 V vs. Ag/AgCl 付近にブロードな還元波が観測されている。この還元波は掃引 2 回目以降には観測されていないことから、IL1 の還元脱離に由来するものであることが示唆された。一般的に、炭素鎖が 10 を超えるような長鎖のアルカンチオールを SAM として修飾した場合には密に配向し、その還元脱離波は比較的シャープな還元波として観測される (FWHM: ~ 20 mV)²⁴⁾。一方で、短鎖のアルカンチオールの場合は比較的疎に配向した SAM として修飾され、ブロードな還元脱離波が観測される (FWHM: 30

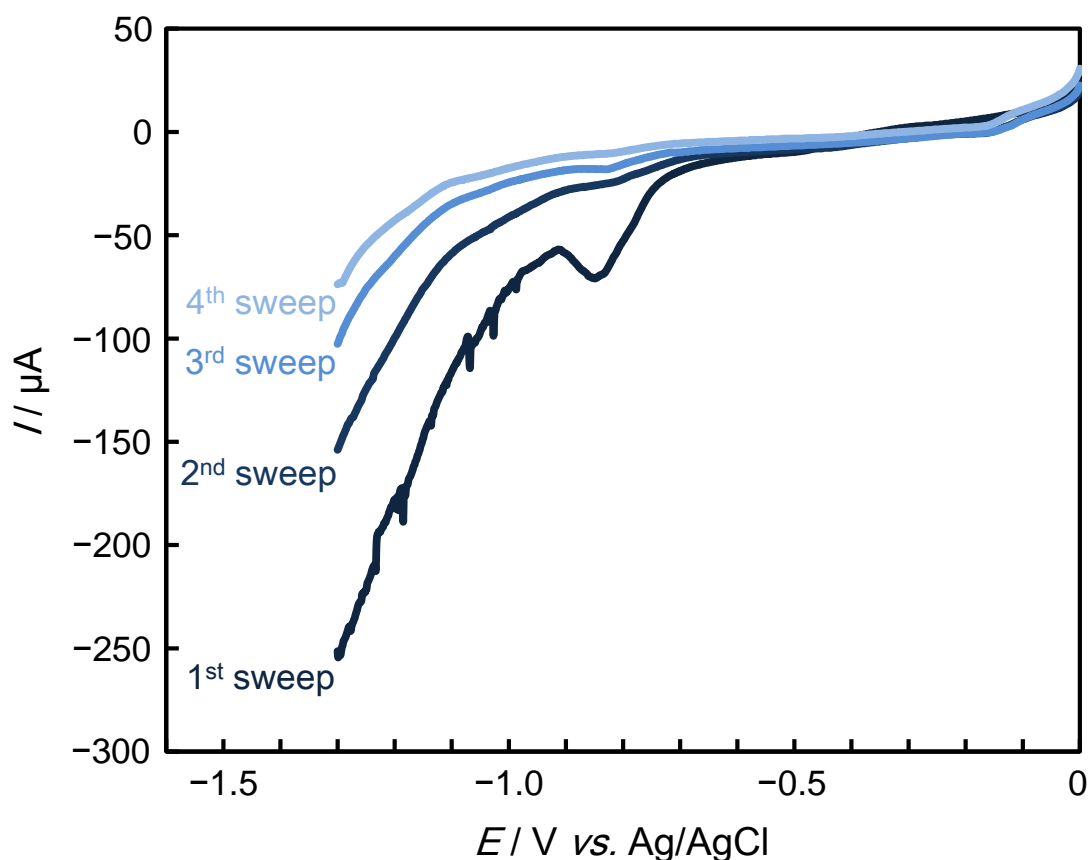


Figure 3-9. Linear sweep voltammograms of the IL1/Au on ATR-Si prism. Counter electrode: Pt, reference electrode: Ag/AgCl, electrolyte: 0.5M KOH aq., scan rate: 0.005 V s^{-1} .

~ 70 mV)²⁴⁾。今回観測された還元脱離波はブロード (FWHM: ~ 100 mV) であることから、修飾されたイオン液体は比較的疎に修飾されていることが示唆された。このイオン液体が比較的長いアルキル鎖を有するにもかかわらず、疎に修飾されたことは、このイオン液体が比較的嵩高いヘッドグループ (三つのヘキシル基) を有し、さらにそのヘッドグループがホスホニウムカチオンを有することに起因するものと考えられる。3.3.1.3 においても、SAM として修飾された **IL1** の被覆率は比較的疎であることが示唆されている。次いで、この還元脱離波の電気量より **IL1** の被覆率を eq. 3-1 を利用して概算した。その結果、イオン液体の被覆率を $2.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ と見積もることができた。一方で、3.3.1.3 において、**IL1** の被覆率は $9.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。この約 20 倍の被覆率の変化は **IL1**/Au の作製に用いた Au めっき電極のラフネスに起因するものと考えられる。SEIRAS 法では、検出感度を高めるために敢えて表面が比較的凸凹になるような条件で Si プリズム表面がめっきされている²²⁾。さらに、Au めっきに際して、Si プリズム表面はフッ化アンモでエッチングされており、蒸着 Au 電極表面よりもよりラフネスが大きな状態の表面であることが予想される。こうした表面のラフネスの増大が **IL1** の被覆率の増加を招いたものと考えられる。

3.3.4.3 LSV-SEIRAS を利用した **IL1**/Au の電位差 IR スペクトル測定

電気化学測定 (LSV) と SEIRAS 測定を同時に実行可能な機材を用いることで、**IL1** が電極から脱離する際の電位差スペクトルを測定した。およそ 0.1 V ごとに測定した電位差スペクトルを Figure 3-10 に示す。Figure 3-10 の電位差スペクトルには、イオン液体のカチオンのアルキル鎖由来の C-H 結合の振動モードと測定溶媒である水に由来

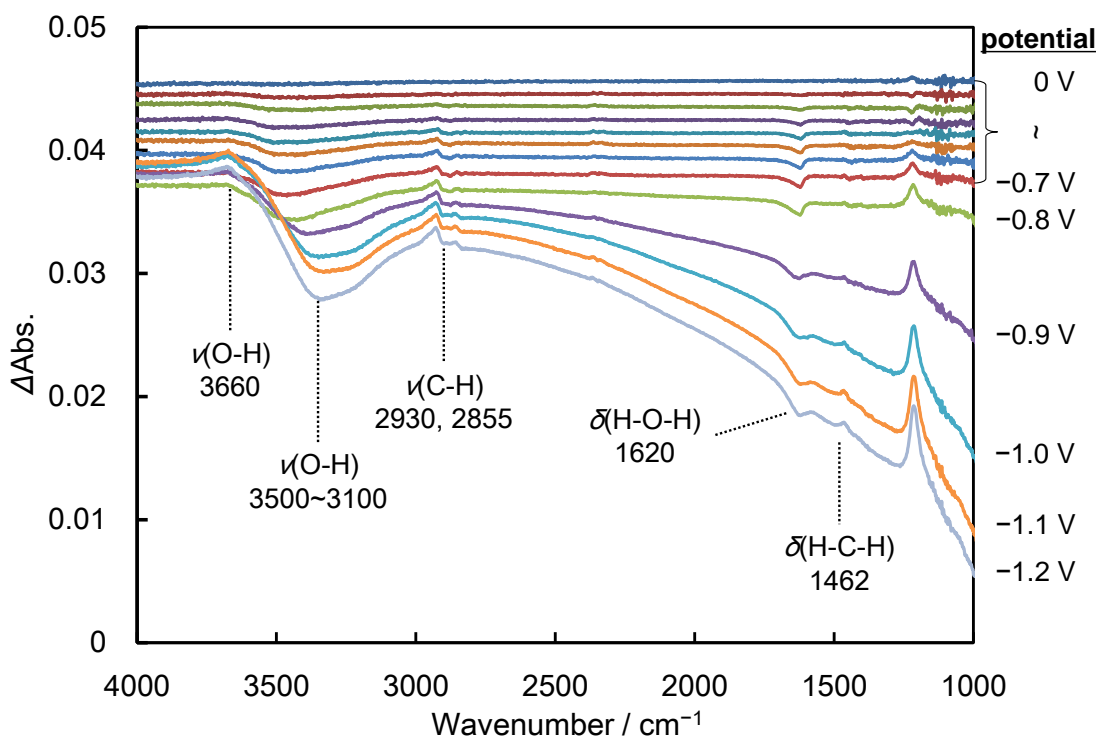


Figure 3-10. Potential difference SEIRAS spectra of **IL1**/Au recorded every 0.1 V.

する O-H 結合の振動モードに関する吸収ピークが観測されている。その一方で、イオン液体のアニオンであるトリフレートが観測されなかった。これは 0.5 M KOH の水溶液中で LSV を測定したことで、トリフレートと OH⁻イオンが交換したことに由来すると考えられる。過去にイミダゾリウム型イオン液体を電極に修飾した例によれば、任意のアニオンを含む水溶液にその電極を浸漬することで、水溶液中に含まれるアニオンが電極上のイオン液体のアニオンと入れ替わることが報告されている¹⁰⁾。この様なアニオン交換が本測定中にも生じたために、トリフレートの吸収が差スペクトル上に現れなかったものと考えられる。従って、本項では、イオン液体カチオンのアルキル鎖に由来する C-H 振動の吸収と水分子由来の O-H 振動の吸収の電極電位に対する変化に注目し、その変化から電極表面におけるイオン液体の挙動を議論した。

まず初めに、電位の変化に対するイオン液体のカチオンに由来するピーク強度の変化に注目した。Figure 3-11 (a) は IL1/Au において IL1 が還元脱離する際の LSV と電位の変化に対する C-H 伸縮及び偏角モードに由来するピーク強度の変化を示している。各 C-H 振動モードに帰属されるピークの吸収強度は負電位側へ電位が掃引されるに伴って増大している。この様な変化は LSV の掃引 2 回目以降には観測されなかった。従って、これらの変化は、負電位側へ電位が掃引されることで電極表面が負に帯電し、正電荷を帯びたイオン液体のカチオンが表面増強効果を得ることができる電極表面に接近していることを示唆している。ここで、2930 cm⁻¹ 付近のピークはメチレンにおける C-H 非対称伸縮振動モードに、2855 cm⁻¹ 付近のピークはメチレンにおける C-H 対称伸縮振動モードに、そして、1462 cm⁻¹ 付近のピークはメチレンにおける C-H 偏角振動モードに帰属される²⁵⁾。2930 cm⁻¹ から 2855 cm⁻¹ に観測される二つのピークは電極の負電位側への掃引に伴って数 cm⁻¹ 程度高波数側へシフトする様子が観測されている。こうしたシフトはアルキル鎖に含まれる *trans* 配座の割合が減少し、*gauche* 配座の割合が増加していることを示唆している¹⁶⁾。よって、修飾されたイオン液体のヘッドグループであるホスホニウムカチオンが電極表面に接近するにしたがいヘッドグループとアンカーを

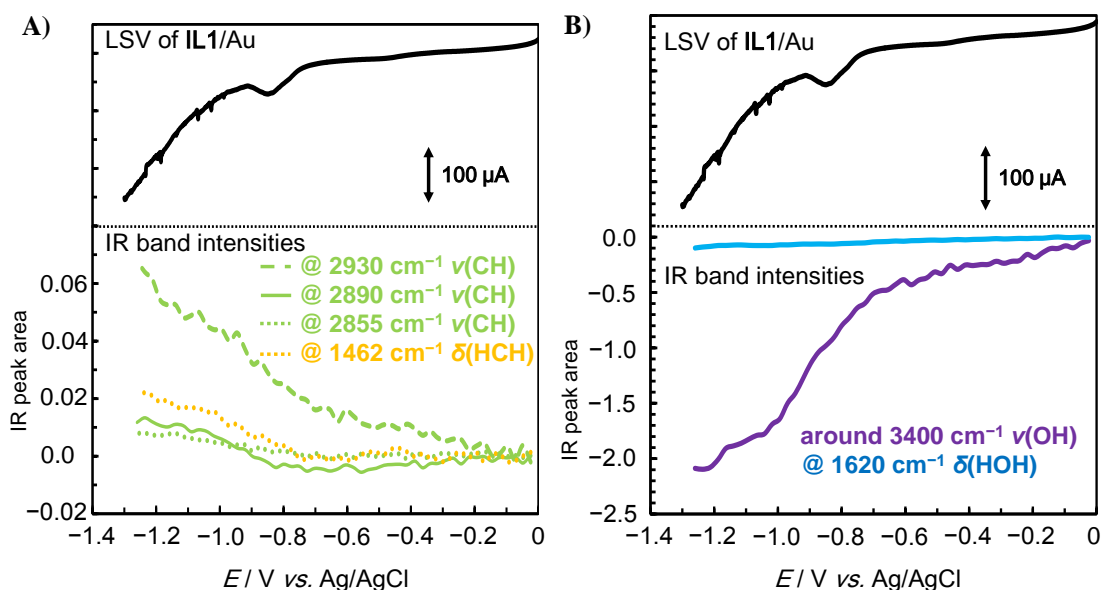


Figure 3-11. LSV and IR band intensities of IL1/Au in 0.5 M KOH aq.

繋ぐアルキル鎖が曲がっていくことが示唆された。J. Lahann氏らによれば、ヘッドグループに正電荷を有する分子を単分子膜として電極表面に修飾した際に、電位を負電位側へ掃引することでそのヘッドグループが電極表面に接近し、そのリンカー部位が露出してその表面の濡れ性が変化したという報告がなされている²⁶⁾。また、 -0.8 V (**IL1**の脱離電位) より負電位側では、C-H振動モードに帰属される 2930 cm^{-1} から 2855 cm^{-1} のピークの吸収強度が急激に増大している。これは、電極表面から脱離したイオン液体がバルク溶液中のカチオン同様の挙動をとることでより電極表面に接近しやすくなったことを示唆している。近年、本林氏らによって、バルクのイミダゾリウム型のイオン液体の電気化学測定を行った際に、掃引する電位に従ってイオン液体のカチオンもしくはアニオンが電極近傍に接近する様子がSEIRASによって観察されている²⁷⁾。以上の結果より、イオン液体が脱離する電位まではC-H結合に関する吸収が徐々に増加していくことから、イオン液体のカチオンが電極表面へ徐々に接近し、アルキル鎖が曲がっていくものと考えられる (Figure 3-12 (a))。そして、 -0.8 V 付近で、イオン液体の還元脱離が起こると、C-H結合に関する吸収が急激に増加することから、脱離したイオン液体は自由にカチオンとして振る舞うことができ、より強く電極表面と静電的に相互作用できる状態にあると考えられる (Figure 3-12 (b))。

次いで、電位の変化に対する水分子に由来する吸収ピーク強度の変化に注目した。Figure 3-11 (b) は**IL1**/Auにおいて**IL1**が還元脱離する際のLSVと電位の変化に対するO-H伸縮及び偏角モードに由来するピーク強度の変化を示している。 3400 cm^{-1} 付近のO-H伸縮モード及び 1600 cm^{-1} 付近のH-O-H偏角振動に帰属されるピークの吸収強度は負電位側へ電位が掃引されるに伴い減少している。特にO-H伸縮振動に帰属される吸収に関しては、 -0.8 V (**IL1**の脱離電位) において急激な吸収強度の減少が観測されている。この様な変化はLSVの掃引2回目以降には観察されなかった。その一方で、 3550

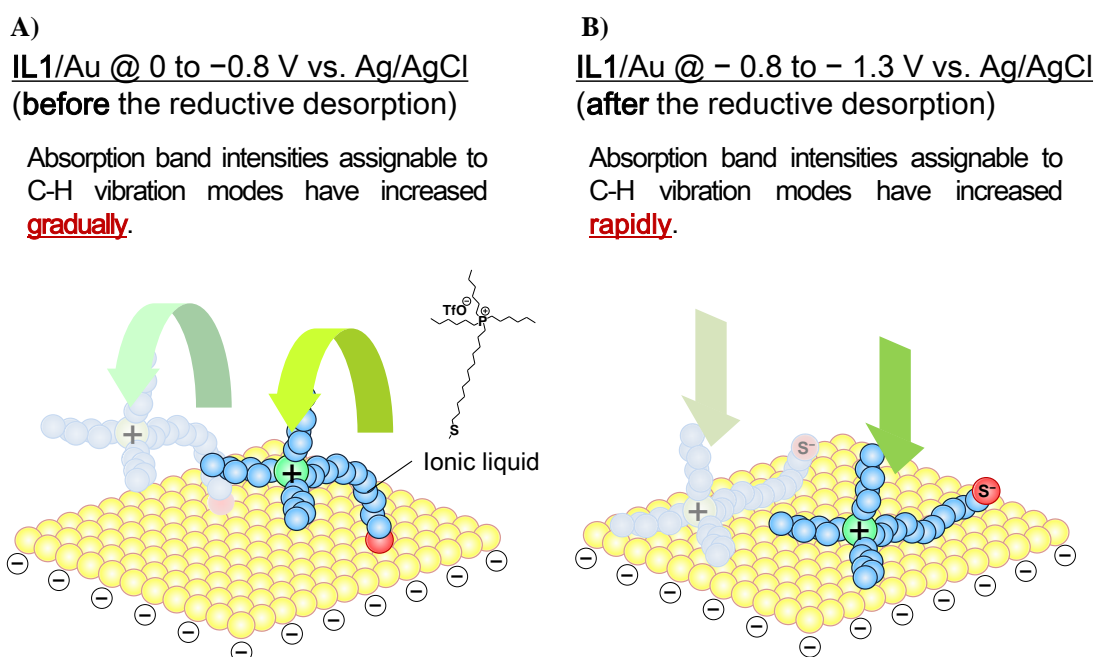
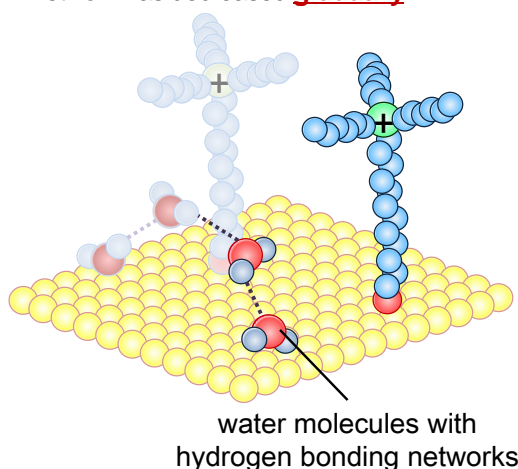


Figure 3-12. Proposed behaviors of the **IL1** immobilized on the surface.

cm^{-1} 付近のO-H伸縮モードに帰属されるピークの吸収強度は負電位側へ電位が掃引されるに伴い徐々に増加している。一般的に、 3400 cm^{-1} 付近のブロードな吸収は水素結合ネットワークを有する水分子由来のO-H伸縮振動に帰属され、 3550 cm^{-1} 付近に観測される吸収は水素結合ネットワーク割合が減少した水分子に由来するO-H伸縮振動に帰属される²³⁾。この結果は、電極表面に修飾されたイオン液体分子間に存在する水分子の挙動を反映している。イオン液体が脱離する電位までは水素結合ネットワークを形成した水分子に由来するO-H結合の吸収が徐々に減少していくことから、水分子は疎らに修飾されたイオン液体分子の隙間に存在し、ある程度の水素結合ネットワークを形成しているものと考えられる (Figure 3-13 (a))。さらに、 -0.8 V 付近で、イオン液体の還元脱離が起こると、その吸収が急激に減少することから、表面と強く相互作用したイオン液体分子によって水分子が表面から排除されている、もしくは水素結合できない形で水分子とイオン液体が相互作用しているものと考えられる (Figure 3-13 (b))。

A)
IL1/Au @ 0 to -0.8 V vs. Ag/AgCl
 (before the reductive desorption)

Absorption band intensity assignable to water molecules with hydrogen bonding network has decreased **gradually**.



B)
IL1/Au @ -0.8 to -1.3 V vs. Ag/AgCl
 (after the reductive desorption)

Absorption band intensity assignable to water molecules with hydrogen bonding network has decreased **rapidly**.

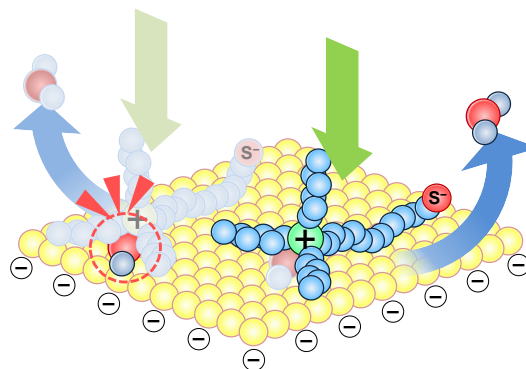


Figure 3-13. Proposed behaviors of the water molecules on the surface.

3.5 結論

本章では、本テーマが目標とするイオン液体修飾電極の構築のために、第2章で得られたジスルフィドを有するイオン液体 **IL1** 及び **IL2** を用いて、イオン液体の SAM を有する Au 電極を作製した。また作製したイオン液体修飾 Au 電極に対して、IR-RAS、CV、LSV を行うことで各イオン液体の Au 電極への修飾を確認した。IR-RAS では修飾に用いたイオン液体が有する官能基のピークが観測されたことから Au 電極上に目的のイオン液体がそれぞれ修飾されたことが示唆された。また、電気化学測定では、bare Au に比べてイオン液体修飾 Au 電極のバックグラウンド電流が十分に減少していることやチオールの還元脱離波が観測されたことから、イオン液体が Au-S 結合を介して Au 電極上に修飾されていることが示唆された。また、**IL2/Au** においては、第2世代 Grubbs 触媒を用いた **IL2/Au** の末端二重結合の架橋を行った。末端二重結合の架橋を行った電極に対し IR-RAS を行った結果、末端二重結合に特有のピークの消失を確認した。この結果から **IL2/Au** 上での末端二重結合の架橋が示唆された。さらに、**IL1/Au** においては、LSV-SEIRAS の同時測定によって、**IL1** の還元脱離に際する挙動を電気化学的、分光学的に観察することに成功した。その結果、電極電位の変化に伴う **IL1** の構造の変化や電極上における水分子との相互作用の存在が示唆された。こうしたイオン液体分子の構造変化や相互作用は外来分子を電極上に捕える上で重要な役割を果たすものと考えられる。

参考文献

- 1) T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10184.
- 2) T. Kitagawa, J. Nishino, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2016, DOI:10.1039/c5cc10263d.
- 3) T. Inomata, K. Shinozaki, Y. Hayashi, H. Arai, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2008, **3**, 392.
- 4) C. A. Widrig, C. Chung and M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **310**, 335.
- 5) J. Jiao, I. Schmidt, M. Taniguchi, J. S. Lindsey and D. F. Bocian, *Langmuir*, 2008, **24**, 12047.
- 6) R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1017.
- 7) R. P. Janek and W. R. Fawcett, *Langmuir*, 1998, **14**, 3011.
- 8) N. Crivillers, M. M. Torrent, J. V. Gancedo, J. Veciana and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5499.
- 9) B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7171.
- 10) B. S. Lee and S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, **25**, 1531.
- 11) (a) H. A. Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **228(1-2)**, 429; (b) H. A. Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu, *Electrochimica Acta*, 1986, **31(8)**, 1051.
- 12) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117.
- 13) A. K. Chatterjee, T. Choi, D. P. Sanders and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11360.
- 14) P. A. Brooksby, K. H. Anderson, A. J. Downard and A. D. Abell, *Langmuir*, 2006, **22**, 9304.
- 15) H. Miyake, S. Ye and M. Osawa, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 973.
- 16) R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1017.
- 17) R. P. Janek, W. R. Fawcett and A. Ulman, *Langmuir*, 1998, **14**, 3011.
- 18) T. D. Dolidze, D. E. Khoshtariya, P. Illner and R. V. Eldik, *Chem. Commun.*, 2008, **18**, 2112.
- 19) C. A. Widrig, C. Chung and M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **310**, 335.
- 20) 本論文：第2章
- 21) 寺前紀夫, 石岡寿雄, 色材, 1996, **69**, 784-793. 表面設計基礎講座(第XXII講) FT-IR 分光法による材料解析.
- 22) (a) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**, 1497; (b) M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 2861.
- 23) (a) K. Ataka, T. Yotsuyanagi and M. Osawa, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 10664; (b) M. Osawa and K. Ataka, *BUNSEKI KAGAKU*, 2011, **60**, 1.
- 24) T. Kakiuchi, H. Usui, D. Hobara and M. Yamamoto, *Langmuir*, 2002, **18**, 5231.
- 25) N. V. Venkataraman and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7766.
- 26) J. Lahann, S. Mitragotri, T. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai and R. Langer, *Science*, 2003, **299**, 371.
- 27) K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka and M. Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3110.

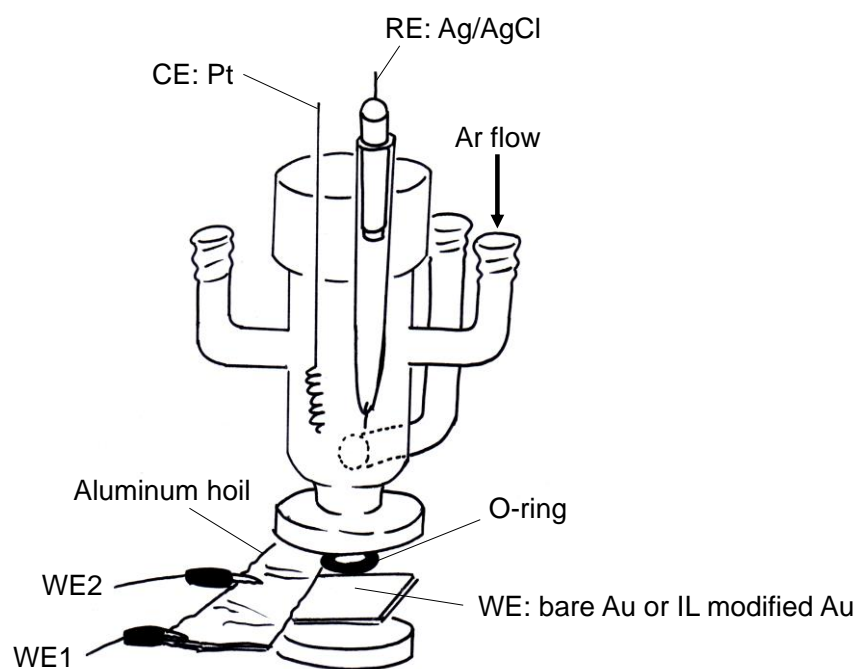


Figure 3-14. An electrochemical cell for ILs modified Au electrodes.

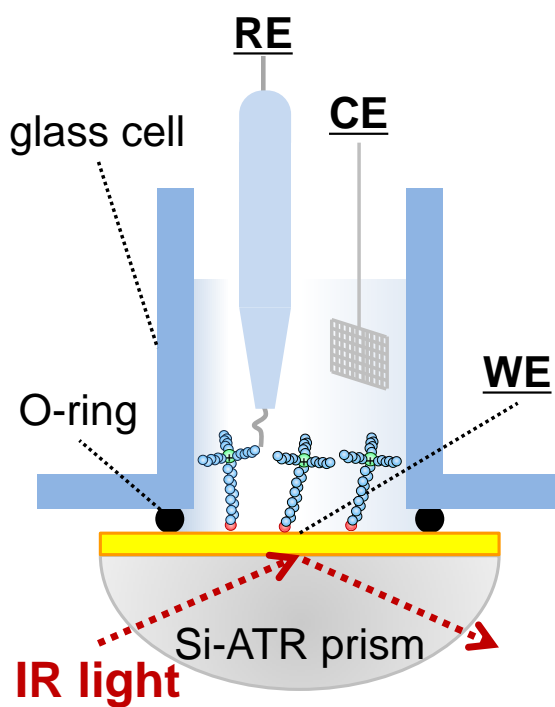
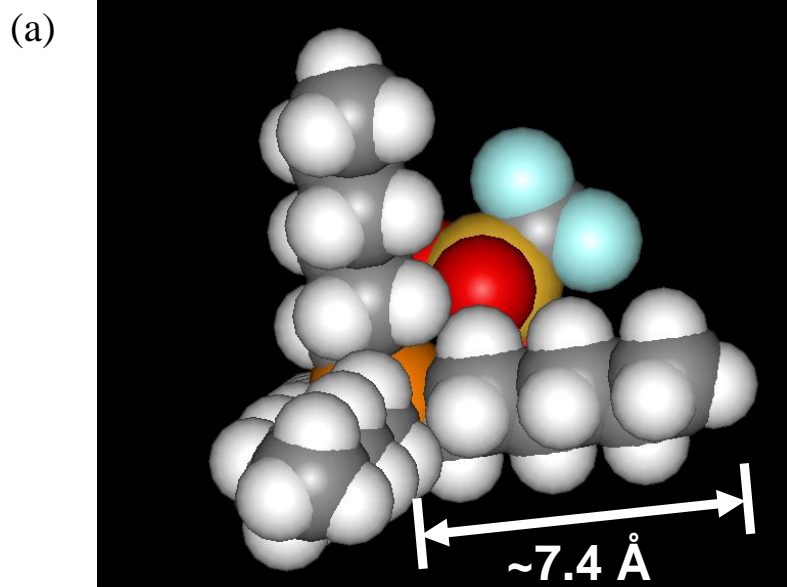
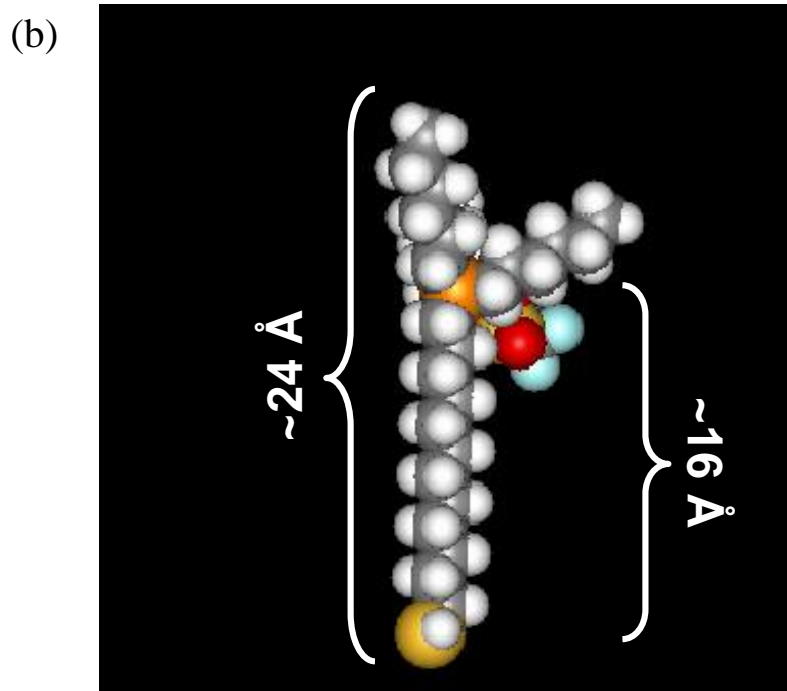


Figure 3-15. An electrochemical cell for LSV-SEIRAS measurement.



Top view



Side view

Figure 3-16. CPK models of IL1 modified onto a Au surface. (a) Top and (b) Side views.

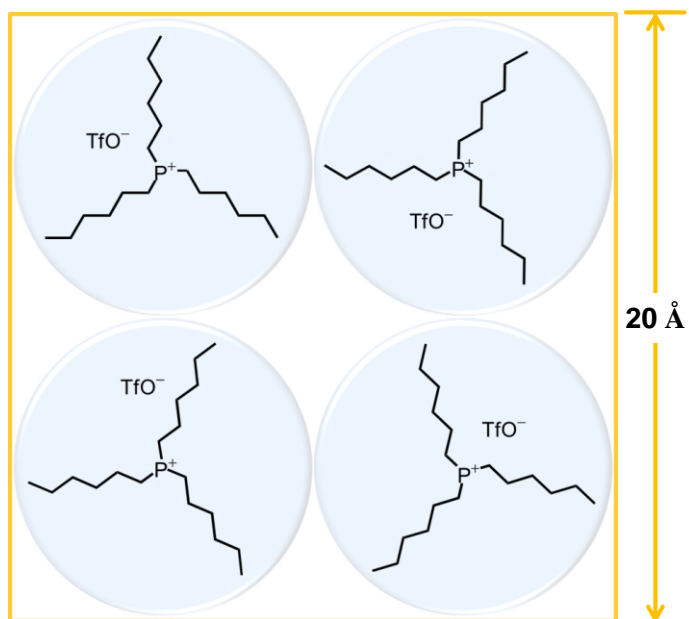


Figure 3-17. Projection image of a phosphonium type ionic liquid (**IL1**) on a Au electrode.

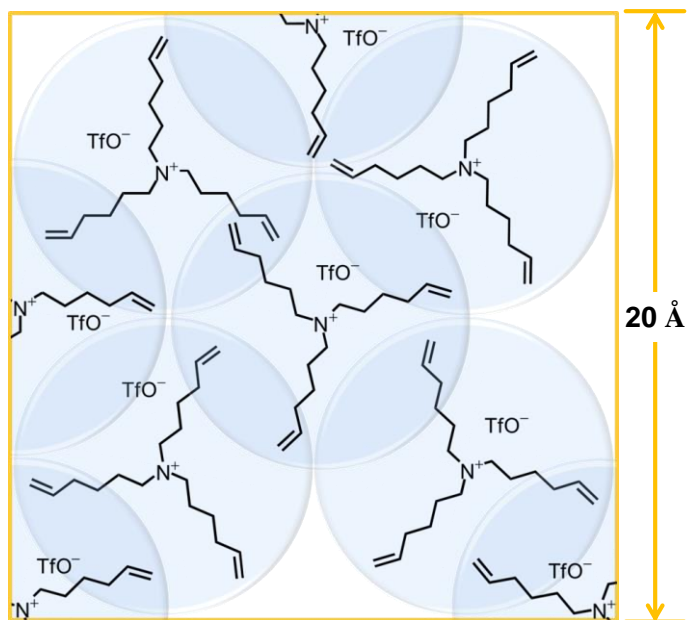


Figure 3-18. Projection image of an ammonium type ionic liquid (**IL2**) on a Au electrode.

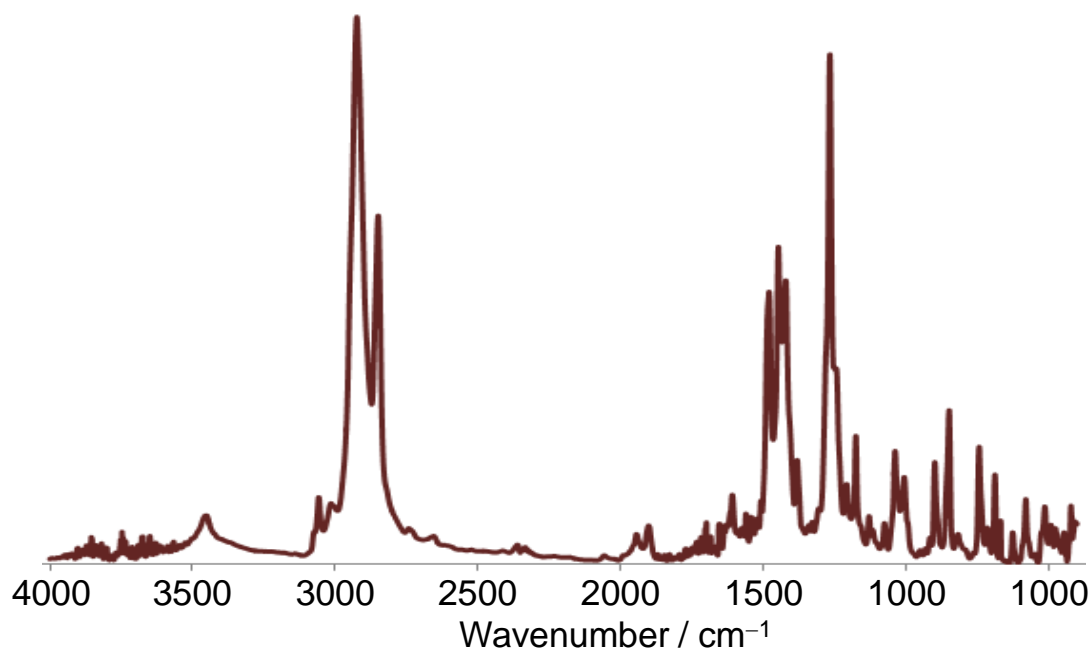


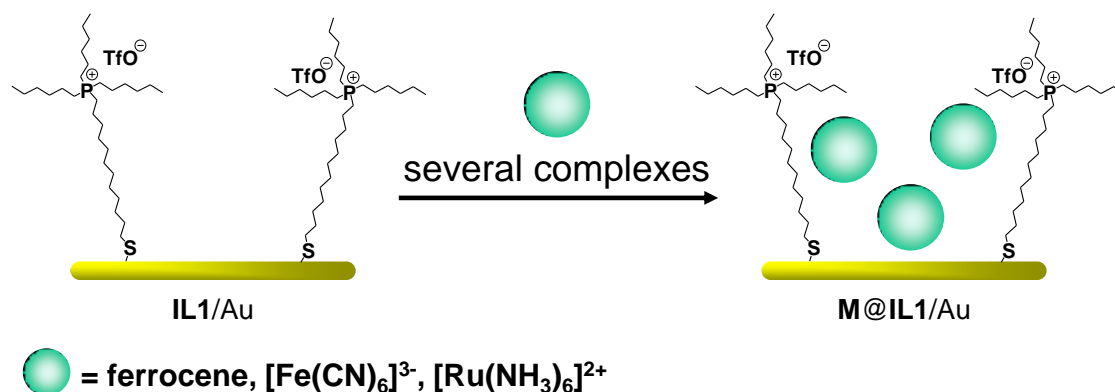
Figure 3-19. FT-IR spectrum of the Grubbs 2nd generation catalyst.

第4章：イオン液体を利用した種々の電荷を有する金属錯体の電極修飾

4.1 緒言

一般的にイオン液体を材料表面に化学修飾し材料表面にイオン液体の単分子層を形成させた場合、そのイオン液体層中へ固定される化学種は負電荷を有することが多い^{1,2)}。これらの研究例において、材料表面にイミダゾリウム型イオン液体のカチオンが化学修飾され、イオン液体層へ固定化される化学種がイミダゾリウム型イオン液体のアニオンとイオン交換によって材料表面に固定されるためである。従って、イミダゾリウム型イオン液体を用いた場合、材料表面へ種々の機能性分子を固定化するという観点から考えると材料表面へ固定化できる分子が制限されるという問題が生じると予測した。

本章では第3章で作製したホスホニウム型イオン液体修飾電極 (**IL1**/Au) 上へ種々の電荷を有する錯体を固定化し (Scheme 4-1)、錯体が新たに導入されたイオン液体修飾電極について主に電気化学測定によってその特性を考察し、イオン液体修飾電極の与える環境について議論した³⁾。その結果、従来のイミダゾリウム型イオン液体修飾材料よりもより多くの種類の分子を導入可能な環境を与え得る可能性について示唆するに至った。



Scheme 4-1. Schematic view of the phosphonium-type IL containing a disulphide group, **IL1**, its self-assembled monolayer **IL1**/Au, and an external metal complex (**M**)-entrapped IL monolayer **M@IL1**/Au.

4.2 実験

4.2.1 薬品

修飾に用いたイオン液体は第2章で合成した **IL1** を用い、エタノールは日本アルコール販売株式会社より一般用のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。エタノール以外の溶媒は関東化学より一級以上のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。ミリ Q 水は、東京理科機械の蒸留水製造装置スチルエース SA-2100E 型で一度イオン交換及び蒸留したものを Millipore Milli-Q biocel A を通すことにより得たものを用いた。さらに、無電解 Au めっき及び CV 測定に用いた試薬は和光純薬もしくは Aldrich より一級以上ものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。

4.2.2 測定機器

4.2.2.1 電気化学測定

測定装置は、北斗電工株式会社製の電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。測定は三電極系で行い、作用極には蒸着 Au 薄膜を有する QCM チップもしくは実験によって得られたイオン液体修飾 QCM チップ、対極には Pt 線、参照極には Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いた。尚、測定に際しては専用の電気化学セルを用いた。

4.2.2.2 SEIRAS 測定を利用した電位差 IR スペクトル (CV-SEIRAS)

SEIRAS 測定装置は、DigiLab 社製フーリエ変換赤外分光光度計 FTS-7000 を使用した。分解能は 4 cm⁻¹ に設定し、MCT 検出器によってスペクトルを検出した。尚、サンプルに対するバックグラウンドには 0 もしくは 0.7 V vs. Ag/AgCl における電極のスペクトルを設定することで電位差 IR スペクトルを測定した。電気化学測定装置は、BAS 社製電気化学測定システム ALS600 電気化学アナライザーを使用した。測定は三電極系で行い、作用極には Si プリズム表面を金で無電解めっきし **IL1** を修飾した電極、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した (Figure S3-2)。また、電位差 IR スペクトル測定の際は掃引速度を 10 mV s⁻¹ に設定した。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いた。

4.2.3 イオン液体修飾 Au 電極の作製

4.2.3.1 イオン液体修飾に用いた電極

イオン液体を修飾するのに用いた電極には、明電舎製液中浸漬型 10 MHz 水晶振動子(MSQ-1001QR Au 電極面積: $A = 0.204 \text{ cm}^2$)を用いた。尚、以降この電極は Au 電極と記載する。

4.2.3.2 Au 電極への IL1 の修飾

Au 電極表面にピランハ溶液(濃硫酸: 30 % 過酸化水素水 = 3 : 1)を滴下し、数十分間静置することで洗浄を行い、ミリ Q 水でピランハを洗い流し、洗浄した Au 電極を真空ラインを用いて 2 時間乾燥させた。次いで、第 2 章で合成した IL1 を Au 電極に滴下し、数日間静置した。その後、クロロホルムで電極を洗浄し表面に残っている余剰の IL1 を洗い流した。最後に電極をアセトン、ミリ Q 水の順にリンスし風乾させた。尚、以降この IL1 修飾 Au 電極を IL1/Au と表記する

4.2.3.3 CV-SEIRAS 測定用無電解 Au 電極の作製と IL1 の修飾

第 3 章の 3.2.3.6 及び 3.2.3.7 と同様にして目的の無電解 Au 電極及び IL1 修飾 Au 電極 (IL1/Au) を作製した。

4.2.4 イオン液体を利用した種々の電荷を有する錯体を修飾した電極作製

4.2.4.1 ジスルフィドを有するイオン液体を利用したフェロセンの電極修飾

IL1 0.20 g ($1.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$) にフェロセン (Fc) 3.0 mg ($1.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を溶かし、IL1 : Fc = 10 : 1 (mol 比) の IL1 溶液を調整した。次いで、Au 電極にピランハ溶液 (30 % 過酸化水素水 : 濃硫酸 = 1 : 3) を滴下し、一晚放置することで洗浄した。さらにその後ミリ Q 水でリンスした。Au 電極 (電極面積: $A = 0.204 \text{ cm}^2$) にフェロセンを溶かし調整した IL1 の溶液を滴下し、数日間静置した。その後、クロロホルムで電極を洗浄し表面に残っている溶液を洗い流した。最後にこの電極をアセトン、ミリ Q 水の順にリンスし風乾させた。作製したフェロセン修飾電極は以降 Fc@IL1/Au と表記する。

4.2.4.2 イオン液体修飾電極を利用した[Fe(CN)₆]の電極修飾

0.5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を 50 ml 調整し、そこへ NaClO_4 を 0.1 M になるように加え、CV 測定可能とした。この溶液中において作用極に 4.2.3.2 で作製した IL1/Au を用いて -0.6 ~ 0.9 V の範囲で CV 測定を行った (Figure 4-9 (a))。CV 測定後、作用極に用いた IL1/Au をミリ Q 水で洗浄することで表面の余剰の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を洗浄した。作製した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 修飾電極は以降 Fe@IL1/Au と表記する。

4.2.4.3 イオン液体修飾電極を利用した[Ru(NH₃)₆]の電極修飾

0.5 mM [Ru(NH₃)₆]Cl₂水溶液を 50 ml 調整した。そこへ NaClO₄ を 0.1 M になるように加え、CV 測定可能とした。この溶液中において作用極に **IL1/Au** を用いて -0.6 ~ 0.9 V の範囲で CV 測定を行った (Figure 4-9 (b))。CV 測定後、作用極に用いた **IL1/Au** をミリ Q 水で洗浄することで表面の余剰の [Ru(NH₃)₆]Cl₂ を洗浄した。作製した [Ru(NH₃)₆] 修飾電極は以降 **Ru@IL1/Au** と表記する。

4.3 結果と考察

4.3.1 各種錯体を導入したイオン液体修飾電極の電気化学測定

4.3.1.1 Fc@IL1/Au の電気化学的性質

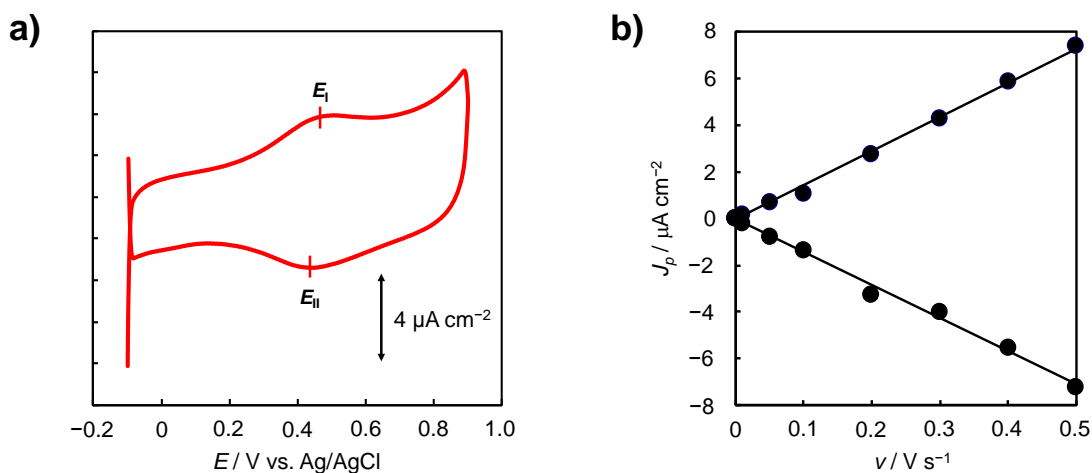
Fc@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO₄ 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラムでは、0.45 V vs. Ag/AgCl にフェロセンの Fe(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-1 (a))。また、対照実験としてフェロセン濃度が 0.5 mM のアセトニトリル溶液に支持電解質となる TBAP を 0.1 M になるように添加した溶液中で未修飾の Au 電極を作用極として CV 測定を行った (Figure 4-10)。得られたボルタモグラムでは、0.42 V vs. Ag/AgCl にフェロセンの Fe(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-10)。以上の結果から 0.45 V vs. Ag/AgCl に観測された酸化還元波がフェロセン由来のものであると帰属した。

また、**Fc@IL1/Au** を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 (0.01 ~ 0.5 V/s) に比例していることや (Figure 4-1 (b))、酸化波と還元波のピーク間電位差が 7 mV と非常に小さいことが確認された。これらの特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する⁴⁾。これらの挙動は酸化還元種が電極上に固定化されているため均一系とは異なり拡散の影響を受けないことに起因している。特にピーク電流値と掃引速度間に比例関係が存在することは以下の式から導かれる⁵⁾。

$$I_p = (n^2 F^2 / 4RT) v A \quad (\text{eq. 4-1})$$

[*n*: 反応電子数, *F*: ファラデー定数, *R*: 気体定数, *T*: 温度, *v*: 掃引速度, *A*: 電極表面積]

この式は、電極表面などに可逆な応答を示す酸化還元種が固定されている場合に、そのピーク電流値 (*I_p*) と掃引速度 (*v*) の間に比例関係が成り立つことを示している。よって **Fc@IL1/Au** においてフェロセン由来の酸化還元波のピーク電流値と掃引速度の間に比例関係が成り立っていることは、フェロセンが電極表面と直接化学結合していないにもかかわらず、電極上に修飾されていることを示唆する結果である。



E_I / V	E_{II} / V	$E_{1/2} / V$	$\Delta(E_I - E_{II}) / V$
0.456	0.449	0.452	0.007

Figure 4-1. (a) Cyclic voltammogram of **Fc@IL1/Au** in 0.1M NaClO₄aq. CE: Pt, RE: Ag/AgCl, scan rate: 0.1 V s⁻¹. (b) The plots of the peak current densities of **Fc@IL1/Au** towards the scan rate of CV measurement for **Fc@IL1/Au**.

続いて、Au 電極表面に固定化されたフェロセンの表面被覆率 (Γ) を CV 測定の際に観測されたフェロセン由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と以下に示す式⁶⁾より算出した。

$$\Gamma = Q / (n \cdot A \cdot F) \quad (\text{eq. 4-2})$$

[n ; 反応に関わる電子数、 A ; 電極表面積、 F ; ファラデー定数]

その結果、フェロセンの被覆率は $4.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。第3章において **IL1/Au** の約 80 % の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができた。ここで、その面積上にフェロセン分子が 1 層分だけ最密充填されていると仮定した場合のフェロセンの理論被覆率を次のように見積もった。そのために、まず **IL1** が修飾されていない bare Au 上への単位面積 (1 cm^2) 当たりにフェロセン分子を 1 層分だけ最密充填した場合のフェロセンの理論被覆率を求める。フェロセンの CPK モデル (Figure 4-11) よりフェロセンを直径 4 Å の球と近似し、その円の面積 ($1.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) とアボガドロ数 ($6.02214 \times 10^{23} \text{ 個/mol}$) より、フェロセンの理論被覆率は $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、**IL1/Au** の約 80 % の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができたことから、**IL1/Au** におけるフェロセンの理論被覆率は $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。よって、実際に観測されたフェロセンの被覆率 ($4.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) は理論値のおよそ 25 分の 1 程度であり、フェロセンは **IL1/Au** において十分に余裕を持って修飾されていることが分かった。

4.3.1.2 0.1 M NaClO₄水溶液中における Fe@IL1/Au を作用極とした CV 測定

Fe@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO₄ 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラムでは、0.43 V vs. Ag/AgCl に [Fe(CN)₆]^{3-/4-} の Fe(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-2 (a))。また、対照実験として K₃[Fe(CN)₆] 濃度が 0.5 mM の水溶液に支持電解質となる NaClO₄ を 0.1 M になるように添加した溶液中で未修飾の Au 電極を作用極として CV 測定を行った (Figure 4-12)。得られたボルタモグラムでは、0.22 V vs. Ag/AgCl に [Fe(CN)₆]^{3-/4-} の Fe(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-12)。以上の結果から 0.43 V vs. Ag/AgCl に観測された酸化還元波が [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 由来のものであると帰属した。

また、Fc@IL1/Au の場合と同様に Fe@IL1/Au を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 (0.01 ~ 0.5 V/s) に比例していることが確認された (Figure 4-2 (b))。この特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する⁵⁾。よってこの結果より、[Fe(CN)₆]^{3-/4-} が電極表面と直接化学結合していないにもかかわらず、電極上に修飾されていることが示唆された。

次に [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 由来の酸化波と還元波のピーク間電位差が 76 mV となり、均一系の場合 (284 mV) に比べて小さいことが確認された。この結果は [Fe(CN)₆]^{3-/4-} が Au 電極と均一系の場合よりも速い電子授受を行っていることを示唆するものであり、[Fe(CN)₆]^{3-/4-} が IL1/Au 上に固定化されたことに起因している。しかし、その一方で Fc@IL1/Au の場合のピーク間電位差 (7 mV) と Fe@IL1/Au の場合のピーク間電位差 (76 mV) 比較するとピーク間電位差が広がっていることが確認された。このピーク間電位差の広がりには IL1/Au 上に導入された [Fe(CN)₆]^{3-/4-} がフェロセンとは異なり酸化還元に関わらず常に負電荷を有しているため、掃引される電位の影響を常に受け電荷補

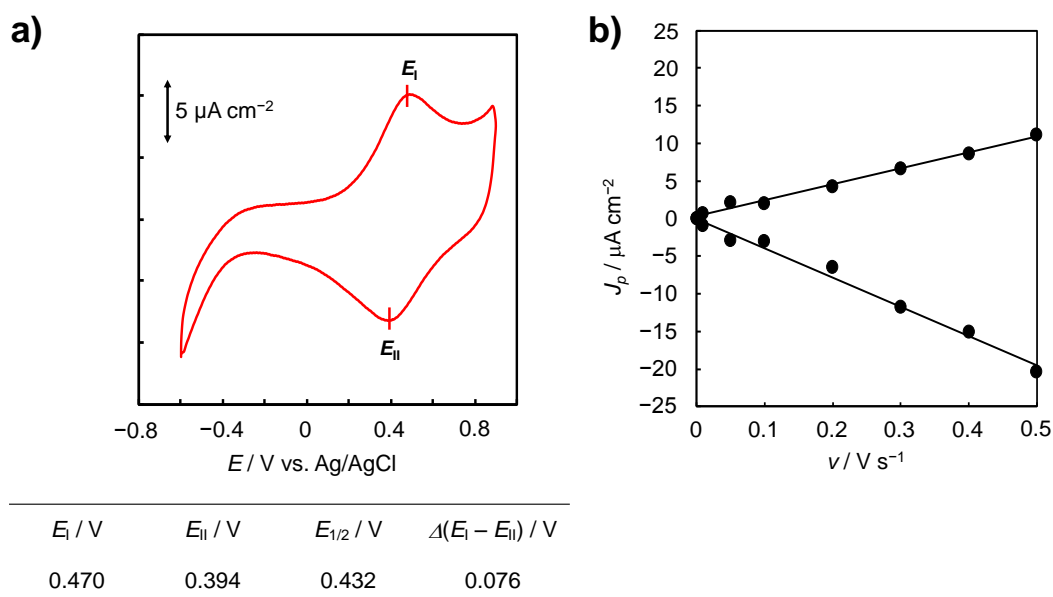


Figure 4-2. (a) Cyclic voltammogram of Fe@IL1/Au in 0.1M NaClO₄aq. CE: Pt, RE: Ag/AgCl, scan rate: 0.1 V s⁻¹. (b) The plots of the peak current densities of Fe@IL1/Au towards the scan rate of CV measurement for Fe@IL1/Au.

償に伴う泳動によって、**IL1**/Au 表面をある程度拡散しているためであると考えた。

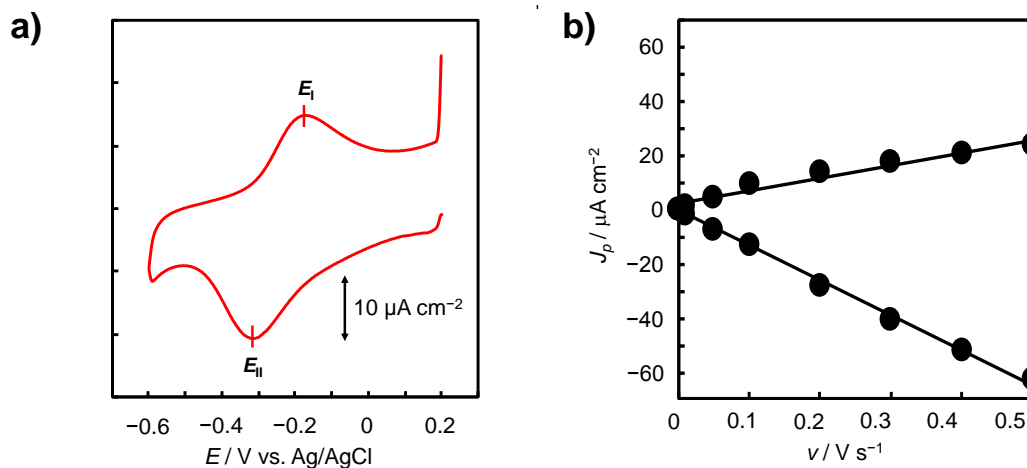
続いて、Au 電極表面に固定化された $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の表面被覆率は CV 測定の際に観測された $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と eq. 4-4 より算出した。

その結果、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の被覆率は $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。第3章において **IL1**/Au の約 80 % の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができた。ここで、その面積上に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 分子が1層分だけ最密充填されていると仮定した場合の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の理論被覆率を次のように見積もった。そのために、まず **IL1** が修飾されていない bare Au 上への単位面積 (1 cm^2) 当たり $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 分子を1層分だけ最密充填した場合の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の理論被覆率を求める。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の CPK モデル (Figure 4-13) より $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を直径 6 Å の球と近似し、その円の面積 ($2.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) とアボガドロ数 (6.02214×10^{23} 個/mol) より、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の理論被覆率は $5.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、**IL1**/Au の約 80 % の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができたことから、**IL1**/Au における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の理論被覆率は $4.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。よって、実際に観測された $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の被覆率 ($1.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) は理論値のおよそ 3 分の 1 程度であり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ は **IL1**/Au においてその理論被覆率に対してある程度余裕を持って修飾されていることが分かった。また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の被覆率の理論値に対して実測値が小さく観測されたことに関しては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ のカウンターイオンとして修飾に用いた $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の K^+ や電解質溶液中の Na^+ が $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ と共に **IL1**/Au 上へ固定化されていることや、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 同士の静電反発的な相互作用の寄与が考えられる。

4.3.1.3 0.1 M NaClO_4 水溶液中における **Ru@IL1**/Au を作用極とした CV 測定

Ru@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO_4 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラムでは、 $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の Ru(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-3 (a))。また、対照実験として $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 濃度が 0.5 mM の水溶液に支持電解質となる NaClO_4 を 0.1 M になるように添加した溶液中で未修飾の Au 電極を作用極として CV 測定を行った (Figure 4-14)。得られたボルタモグラムでは、 $-0.13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の Ru(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-14)。以上の結果から $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測された酸化還元波が $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ 由来のものであると帰属した。

また、**Fc@IL1**/Au の場合と同様に **Ru@IL1**/Au を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 (0.01 ~ 0.5 V/s) に比例していることが確認された (Figure 4-3 (b))。この特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する⁵⁾。よって **Ru@IL1**/Au において $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ 由来の酸化還元波のピーク電流値と掃引速度の間に比例関係が成り立っていることは、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ が電極表面と直接化学結合していないにもかかわらず、電極上に修飾されていることを示唆する結果である。



E_1 / V	E_{11} / V	$E_{1/2} / V$	$\Delta(E_1 - E_{11}) / V$
-0.182	-0.310	-0.246	0.129

Figure 4-3. (a) Cyclic voltammogram of **Ru@IL1/Au** in 0.1M NaClO₄aq. CE: Pt, RE: Ag/AgCl, scan rate: 0.1 V s⁻¹. (b) The plots of the peak current densities of **Ru@IL1/Au** towards the scan rate of CV measurement for **Ru@IL1/Au**.

次に[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}由来の酸化波と還元波のピーク間電位差が 129 mV となり、均一系の場合 (58 mV) に比べて大きいことが確認された。この結果は[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}が Au 電極と均一系の場合よりも電子授受が遅くなっていることを示唆するものであり、フェロセンや[Fe(CN)₆]^{3-/4-}を **IL1/Au** 上に固定化した場合の結果とは異なっている。このピーク間電位差の広がりには[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}がフェロセンや[Fe(CN)₆]^{3-/4-}とは異なり、酸化還元に関わらず常に正電荷を有するため、電荷補償に伴う泳動による **IL1/Au** 表面での拡散運動はもちろんのこと、Au 表面に修飾された **IL1** のホスホニウムカチオンと反発しフェロセンや[Fe(CN)₆]^{3-/4-}に比べて Au 表面に接近し難いため Au 電極との電子授受が遅くなり、これらの相乗効果によって更なるピーク間電位差の増大が生じたものと考えられる。

続いて、Au 電極表面に固定化された[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の表面被覆率は CV 測定の際に観測された[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と eq. 4-2 より算出した。その結果、[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の被覆率は $2.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。第 3 章において **IL1/Au** の約 80 %の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができた。ここで、その面積上に[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}分子が 1 層分だけ最密充填されていると仮定した場合の[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の理論被覆率を次のように見積もった。そのために、まず **IL1** が修飾されていない bare Au 上への単位面積 (1 cm²) 当たりに[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}分子を 1 層分だけ最密充填した場合の[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の理論被覆率を求める。[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の CPK モデル (Figure 4-15) より[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}を直径 4 Å の球と近似し、その円の面積 ($1.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) とアボガドロ数 (6.02214×10^{23} 個/mol) より、[Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}の理論被覆率は $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、**IL1/Au** の約 80 %の面積は **IL1** が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であ

ると見積もることができたことから、**IL1**/Au における $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の理論被覆率は $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。よって、実際に観測された $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の被覆率 ($2.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) は理論値のおよそ 3 ~ 4 分の 1 程度であり、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ は **IL1**/Au においてその理論被覆率に対して十分に余裕を持って修飾されていることが分かった。また、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の被覆率の理論値に対して実測値が小さく観測されたことに関しては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ のカウンターイオンとして修飾に用いた $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ の Cl^- や電解質溶液中の ClO_4^- が $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ と共に **IL1**/Au 上へ固定化されていることや、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ 同士の静電反発的な相互作用の寄与、さらには Au 上に修飾された **IL1** のホスホニウムカチオンと $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の静電反発のために **IL1** の近傍に $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ が接近すること困難なためであると考えられる。

4.3.1.4 **IL1**/Au による各錯体の固定化の要因に関する考察

最初に、Au 電極への錯体の修飾方法の差異について触れる。本章ではフェロセンを Au 上へ修飾する方法と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ それぞれの錯体を Au 上に修飾する方法が異なっている。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 及び、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ を Au 上に修飾する際に用いた $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ が第 2 章において合成したイオン液体 **2** に不溶であったという実験的な事実に基づいている。そのため、**IL1**/Au 上へ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ もしくは $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ が溶解した水溶液などを滴下するなどしても自発的に $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 及び $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ が **IL1**/Au 上へ固定化されないと考えた。その結果、電気化学測定を利用し **IL1**/Au 表面に電位を印加することによって、電荷補償に伴う荷電粒子の泳動を利用し積極的に **IL1**/Au 表面へ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ もしくは $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ を接近させることで **IL1**/Au 上に固定化する方法を考案した。

4.3.1.1 ~ 4.3.1.3 の結果より、**IL1**/Au 上におけるフェロセン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 、及び $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ の酸化還元電位が比較的均一系溶媒中における電位に近いことから、各々の錯体は溶液中に近い環境で **IL1**/Au 上に固定されていると考えられる。これは、錯体が電極とは直接化学結合を形成することなく、Au 表面に修飾されたイオン液体の層の中へ導入されることで Au 表面に固定されているためであると考えた。また、それぞれの錯体が Au 表面に固定化されている原因は静電的相互作用だけではないと考えられる (ただし、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ に関しては静電相互作用も $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の固定化に寄与している可能性がある)。これは、電荷の異なるフェロセン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ それぞれが **IL1**/Au 上へ導入されていることや、Au 上に Au-S 結合を介して固定化されているホスホニウムカチオンと静電相互作用的に最も反発しうると予測された正電荷を有する $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ が修飾されているためである。ここで、Au 表面に修飾されたホスホニウムカチオンは多くのアルキル鎖を有している。さらに、第 3 章の考察より Au 表面に修飾されたホスホニウムカチオンの有するアルカンと比較的 *trans* 配座が多くなっており、Au 上に修飾されている割合も最密充填された場合の半分程度であることが示唆されている。この考察より、Au 表面に修飾されたイオン液体分子の間にはアルキル鎖が形成する構造的な隙間がいくらか存在すると考えられる。

本章で **IL1**/Au 上へ導入された各錯体はその隙間へ閉じ込められる形で固定化されていると考えられ、その隙間は錯体がある程度自由に運動することができる程度広がりのある空間であるために、導入された各々の酸化還元挙動が均一系に近くなったものと考えられる。

次に、フェロセン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ それぞれの **IL1**/Au 上への被覆率に着目した。これらの錯体の中でフェロセンだけが他の錯体に比べて極端に小さい（4～7分の1程度）被覆率を示した。この結果は電極上への修飾方法の差にあると考えられる。フェロセンを電極表面へ修飾する際は、4.2.4.1に記載した通りフェロセンの **IL1** 溶液を Au 電極表面に滴下し静置するのみであるが、その他二つの錯体を修飾する際には **IL1**/Au に電位を印加している。この電位の印加によって修飾したい錯体分子が電化補償的に電極表面へ接近し、より積極的に電極表面に錯体分子を固定されると考えた。従って、その被覆率がフェロセンの場合よりもより大きな値をとったものと考えられる。

4.3.2 CV-SEIRAS による $\text{Fe}@\text{IL1}/\text{Au}$ における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の酸化還元挙動の観察

4.3.2.1 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液中における **IL1**/Au の CV-SEIRAS 測定

まず初めに、4.2.4.2 同様に $\text{Fe}@\text{IL1}/\text{Au}$ を作製した。2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を調整し、そこへ NaClO_4 を 0.1 M になるように加え、CV 測定可能とした。この溶液中において 4.2.3.3 で作製した **IL1**/Au を作用極とし、 $-0.8 \sim 0.7$ V の範囲で CV-SEIRAS 測定を行った (Figure 4-16)。CV 測定後、作用極に用いた **IL1**/Au をミリ Q 水で洗浄することで表面の余剰の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を洗浄することで、CV-SEIRAS 測定可能な $\text{Fe}@\text{IL1}/\text{Au}$ を作製した。 $\text{Fe}@\text{IL1}/\text{Au}$ 作製の際に測定した **IL1**/Au の電位差 IR スペクトルを Figure 4-4 (a) に示す。負電位側への掃引に従って 2108 cm^{-1} 付近に錯体の配位子である

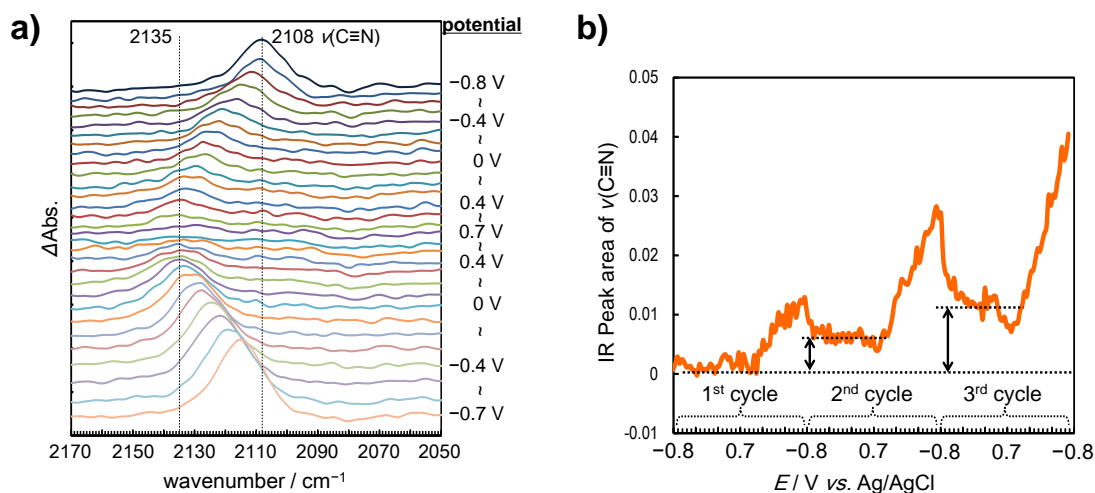


Figure 4-4. (a) Potential difference SEIRAS spectra of **IL1**/Au measured in 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aq. These spectra were recorded every 0.1 V. The background spectrum was recorded at 0.7 V vs. Ag/AgCl. (b) IR band intensity around 2108 cm^{-1} in the SEIRAS spectra recorded every CV cycle.

シアノ基に由来する $C\equiv N$ の伸縮振動に帰属される吸収が観測された。この 2108 cm^{-1} 付近における吸収強度の変化を各 CV サイクルにおける電位に対してプロットしたところ、CV のサイクルを重ねるごとにその吸収強度が増大していく様子が観察された Figure 4-4 (b)。さらに、2 週目以降の CV 測定において、この吸収強度が 0 に戻らないという挙動も観測されている。以上の結果から、CV 測定に際して **IL1/Au** 電極表面に電化補償的に接近してきた錯体がその電極上へ蓄積する形で導入・固定されていることが示唆された。この **IL1/Au** 電極上への錯体の取り込み過程を第 3 章で得られた結果を合せて Figure 4-5 に示すように考察した。CV 測定を行う前は電極に修飾されたイオン液体がある程度錯体の接近を阻むような状態にあると考えられる (Figure 4-5 (1))。次いで、CV 測定中は、正電荷を有したホスホニウムカチオン部位が電極表面に近づく、もしくは遠ざかるような挙動をとることで、錯体が電極表面に接近しやすい状態になるものと考えられる (Figure 4-5 (2, 3))。CV のサイクルを重ねるごとに錯体由来の赤外吸収が増大していく様子から、一旦電極表面に接近してきた錯体が電極上のイオン液体と種々の相互作用（静電的、疎水的相互作用等）をすることによって、電極表面に蓄積していくものと考えられる。具体的にどのような相互作用で錯体分子が **IL1/Au** 表面に固定されているかは判明していないが、多くのイオン液体が様々な分子を溶解できるといった特性には通常の有機溶媒には存在しないイオン液体特有の化学的構造によって生じる静電的・疎水的相互作用のバランスが大きく関わっていると予測されており⁷⁾、この錯体固定化においてもそうしたイオン液体に特有な性質が関係していると考えられる。

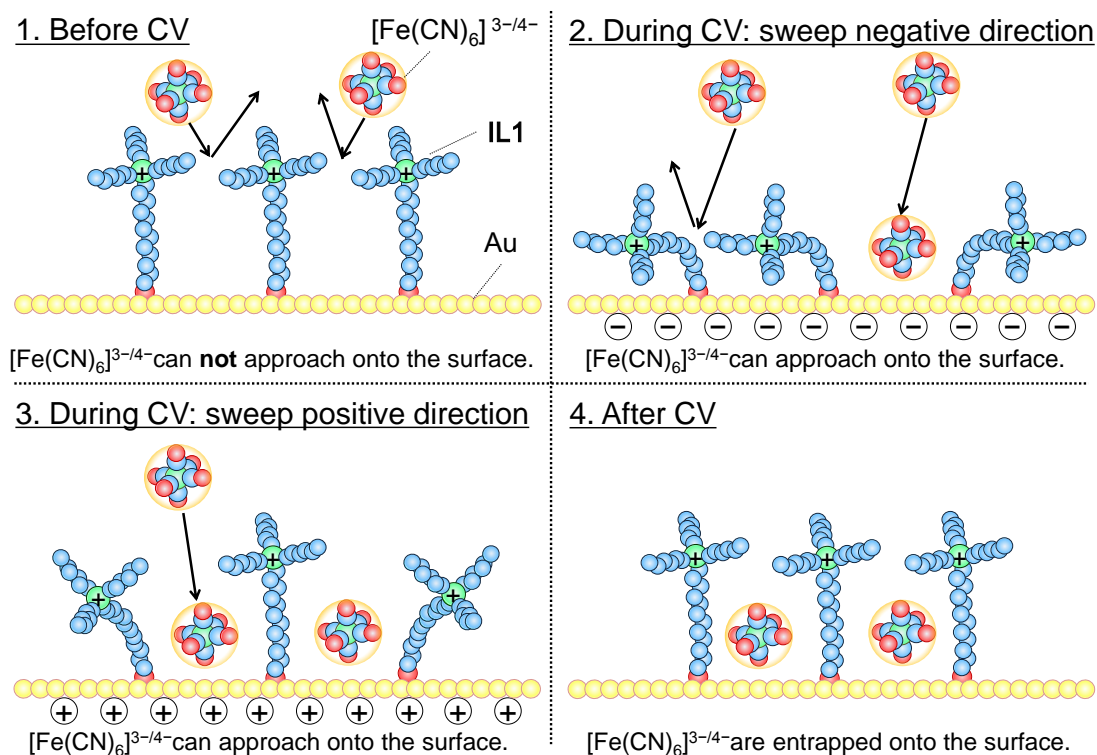


Figure 4-5. A proposed mechanism for the $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ -entrapment onto **IL1/Au** surface.

4.3.2.2 0.1 M NaClO₄水溶液中における Fe@IL1/Au の CV-SEIRAS 測定

Fe@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO₄ 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラムでは、0.10 V vs. Ag/AgCl に [Fe(CN)₆]^{3-/4-} の Fe(II/III) に由来する酸化還元波を観測した (Figure 4-6 (a))。蒸着 Au 電極を用いて作製した Fe@IL1/Au に比べて、錯体由来の酸化還元電位が負電位側へシフトしている。これは Au 電極表面の構造によるものであると考えられる。無電解 Au めっき表面とは異なり、蒸着 Au 電極表面は比較的 Au (111) 面がよくそろった表面である。こうした電極表面の状態の違いによって錯体の修飾状態に差が生じたため、酸化還元電位がシフトしたものと考えられる⁸⁾。また、4.3.1.2 同様に Fe@IL1/Au を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 (0.01 ~ 0.5 V/s) に比例していることも確認された (Figure 4-6 (b))。従って、4.3.1.2 同様に、[Fe(CN)₆]^{3-/4-} が電極表面と直接化学結合していないにもかかわらず、IL1/Au 電極上に修飾されていることが示唆された。続いて、Au 電極表面に固定化された [Fe(CN)₆]^{3-/4-} の表面被覆率は CV 測定の際に観測された [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と eq. 4-4 より算出した。その結果、[Fe(CN)₆]^{3-/4-} の被覆率は 3.5 × 10⁻¹⁰ mol cm⁻² と求めることができた。4.3.1.2 の場合に比べて 2 倍程度大きな被覆率であることが判明したが、3.3.4.2 でも述べたように Au 電極表面のラフネスの差に起因するものであると考えられる。ここで、Figure 4-6 (a) では、4.3.1.2 では観測されなかった非常にシャープな酸化還元波が 0 V vs. Ag/AgCl 付近に観測されている。比較的 0 V に近い電位に観測されていることから、このシャープな酸化還元波は Ag の UPD (Under Potential Deposition) によるものであると考えられる^{9, 10)}。本実験では、参照極に Ag/AgCl を用いており、長時間にわたる測定によって、参照極内から漏出した Ag⁺ イオンが電極表面に付着したことで、こうしたシャープな酸化還元波が観測されたものと考えられる。

次いで、Fe@IL1/Au の電位差 IR スペクトルを測定した (Figure 4-17)。Fe@IL1/Au の電位差 IR スペクトルでは、錯体に由来するシアノ基に帰属される吸収が 2080 cm⁻¹、

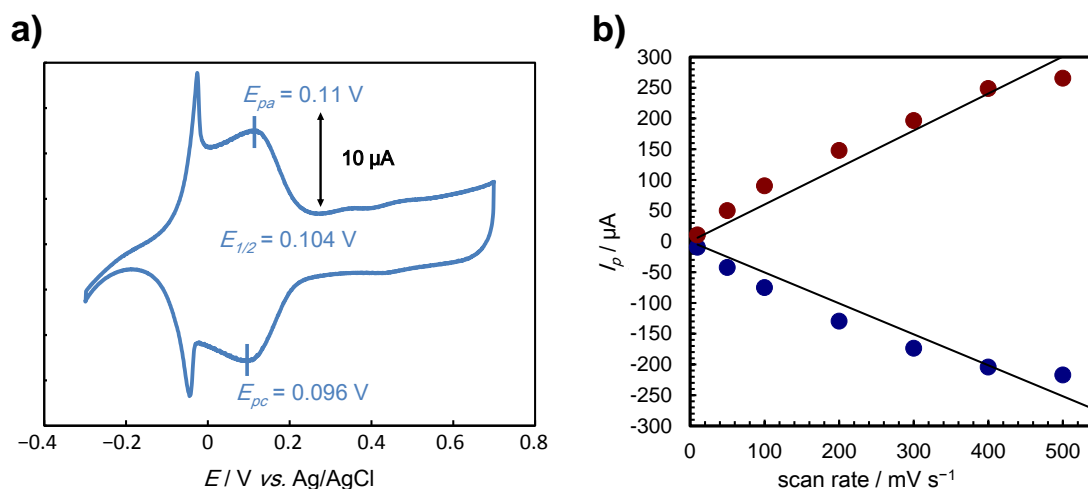


Figure 4-6. (a) Cyclic voltammogram of Fe@IL1/Au in 0.1M NaClO₄aq. CE: Pt, RE: Ag/AgCl, scan rate: 0.1 V s⁻¹. (b) The plots of the peak current densities of Fe@IL1/Au towards the scan rate of CV measurement for Fe@IL1/Au.

2127 cm^{-1} 及び 2183 cm^{-1} に観測された。まず初めに、2080 cm^{-1} に観測される比較的大きな吸収ピークと 2183 cm^{-1} に観測される小さなディップに注目した。その結果、2080 cm^{-1} 及び 2183 cm^{-1} における吸収強度は電極表面に修飾された錯体の酸化還元に伴って増減する様子が観測された。2183 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化に伴って増大し、錯体の還元に伴って減少することが明らかとなった (Figure 4-7 (a))。その一方で 2080 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化に伴い減少し、錯体の還元に伴って増大するという真逆の挙動を示した (Figure 4-7 (b))。以上の結果から、2183 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化体であるフェリシアン錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) に由来するシアノ基に帰属され、2080 cm^{-1} における吸収は錯体の還元体であるフェロシアン錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) に由来するシアノ基に帰属できると考えた。ここで、**IL1** を修飾していない bare Au を作用極とし 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液中にて CV-SEIRAS 測定を行うことでイオン液体が修飾されていない電極におけるシアノ基の吸収の変化を観測した。その結果、bare Au の電位差スペクトルにおいて 2035 cm^{-1} 及び 2087 cm^{-1} に錯体のシアノ基に帰属される吸収が観測された (Figure 4-18)。2087 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化に伴って増大し、錯体の還元に伴って減少することが明らかとなった (Figure 4-19)。その一方で 2035 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化に伴い減少し、錯体の還元に伴って増大するという真逆の挙動を示した (Figure 4-19)。従って、2087 cm^{-1} における吸収は錯体の酸化体であるフェリシアン錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) に由来するシアノ基に帰属され、2035 cm^{-1} における吸収は錯体の還元体であるフェロシアン錯体 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) に由来するシアノ基に帰属した。これらのシアノ基に由来する吸収波数を **IL1/Au** のものと比べると酸化体及び還元体両方の場合においてそれぞれの吸収が高波数側へシフトしていることが明らかとなった。この結果より、電極表面に修飾された **IL1** と錯体が相互作用していることが示唆された (Figure 4-8)。本実験において電極表面に固定された錯体は負電荷を有し

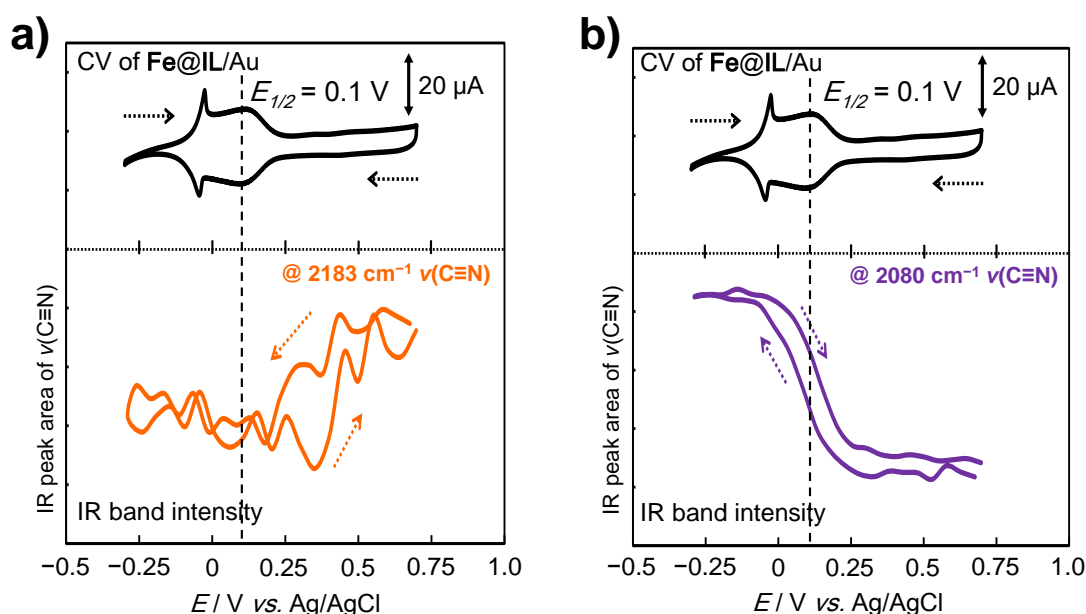


Figure 4-7. CVs (above) and IR band intensities (bottom) at 2183 cm^{-1} (a) and 2080 cm^{-1} (b) in the potential difference SEIRAS spectra of **Fe@IL1/Au**.

ており、さらに、その配位子であるシアノ基も負電荷を帯びている。従って、電極上に修飾された **IL1** のカチオンであるホスホニウム部位と錯体の配位子が静電的な引力によって相互作用していると考えられる。この静電的な相互作用によって配位子の中心金属に対する配位力が低下し、配位子であるシアノ基が比較的フリーな状態に近くなると考えられる。これに伴って、シアノ基における $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合のエネルギーが大きくなり、その赤外吸収がより高波数側へシフトしたものと考えられる。過去の研究によれば、フリーなシアノ基における $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の赤外吸収は $2220 \sim 2260 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されることが知られており¹¹⁾、金属に配位した場合に比べて $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 程度高波数側に観測される。次に、 2127 cm^{-1} 付近の吸収の電位に対する挙動の変化に着目した。この吸収は他の2つの吸収とは異なる挙動をとった。電位を負電位側へ掃引すると、錯体が還元する電位まではその吸収が徐々に増加するが、錯体の還元電位より負電位側では一切その吸収が増加することはなかった。反対に、電位を正電位側へ掃引すると錯体の酸化電位まではその吸収が変化せず、錯体の酸化電位より正電位側において吸収が徐々に減少する挙動が観測された (Figure 4-20)。さらに、この吸収は電位の掃引に伴って、 $2127 \sim 2139 \text{ cm}^{-1}$ の範囲でシフトしていることも明らかとなった (Figure 4-21 (a))。各電位の電位差スペクトルにおけるこの吸収のピークトップの波数を電極電位に対してプロットしたところ、一次の比例関係を示した (Figure 4-21 (b))。こうした赤外吸収波数の電位に対する比例関係はシュタルク効果 (Stark effect) に起因するものと考えられる。一般的に、電極などの表面に直接吸着した化学種における官能基の赤外吸収が電位に対してシフトする挙動はシュタルクシフトと呼ばれ、シュタルク効果によるものであるとされている¹²⁻¹⁵⁾。従って、 2127 cm^{-1} 付近に観測される吸収は電極表面に直接吸着したシアノ基に由来すると考えられる。実際に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を用いて電極表面にプルシアンブルー (Prussian blue) の薄膜を修飾した過去の報告例によれば、表面に修飾したプルシアンブルーのシアノ基に由来する赤外吸収がシュタルクシフトを示すことが明らかとなっている¹⁵⁾。本研究では、**Fe@IL1/Au** の CV においてプルシアンブルーに特徴的な酸化還元波は観測されていないが、**IL1/Au** 表面に固定さ

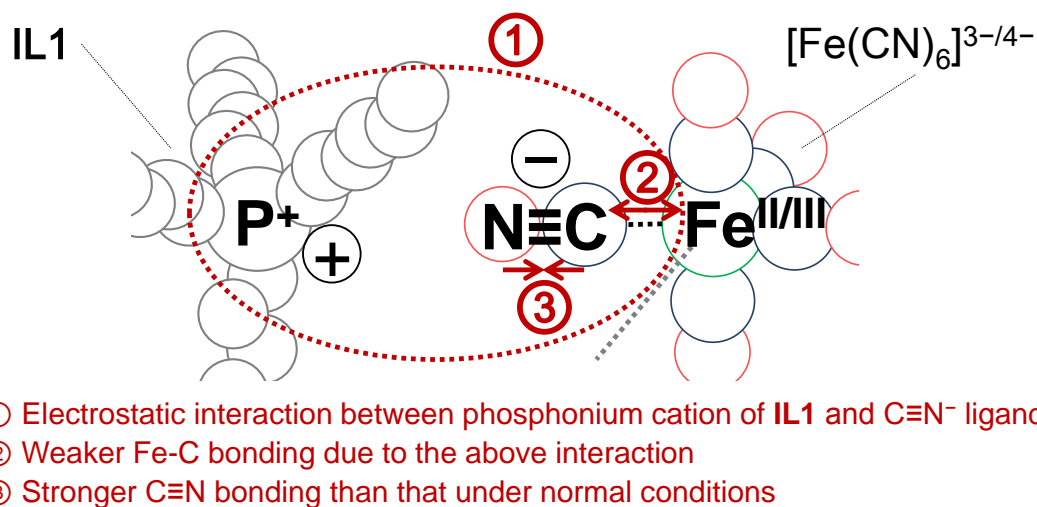


Figure 4-8. Schematic view of the electrostatic interaction between **IL1** and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ on the surface.

れた錯体の配位子の一部が電極表面に強く吸着することで、こうしたシュタルクシフトが観測されたと考えられる。しかしながら、より詳細な解析と考察のためにはさらなる実験と測定が必要である。

4.4 結論

本章では **IL1/Au** 上へ2つの方法を用いて、3種類の錯体、フェロセン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ を導入した。**IL1/Au** 上へ錯体が導入されたことは **Fe@IL1/Au**、**Fe@IL1/Au** 及び、**Ru@IL1/Au** を作用極として水溶液中で CV 測定を行い、各々の錯体由来する酸化還元波が観測されたことによって確認した。また、本章では電荷を持たないフェロセン、負電荷を有する $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ そして、正電荷を有する $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ が **IL1/Au** 上に固定化できることが示唆された。それぞれの錯体が **IL1/Au** 表面に固定されたことから、静電的な相互作用のみにより錯体が電極表面に存在しているわけではないことが示唆された。おそらくは、イオン液体分子同士が作る隙間に錯体を取り込まれていることが予想される。以上の実験結果から、**IL1/Au** へは様々な分子を修飾することが可能であると期待される。また、**Fe@IL1/Au** に関しては、CV-SEIRAS 測定によって、その酸化還元挙動を分光学的に観察することに成功した。その結果、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の **IL1/Au** 表面への取り込み過程を明らかにし、固定された $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ が **IL1** のカチオンと相互作用している可能性を示唆するに至った。こうした成果から、他の錯体を固定化した **IL1/Au** 表面の酸化還元挙動を CV-SEIRAS によって観察することで、**Au** 電極表面における **IL1** と錯体間における種々の相互作用を明らかにできるものと期待される。

参考文献

- 1) Y. S. Chi, S. Hwang, B. S. Lee, J. Kwak, I. S. Choi and S. Lee, *Langmuir*, 2005, **21**, 4268.
- 2) N. Takahashi, H. Hata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3340.
- 3) T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10184.
- 4) (a) D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, M. Shushanyan and R. V. Eldik, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 692; (b) R. C. Chambers, C. E. Inman and J. E. Hutchison, *Langmuir*, 2005, **21**, 4615; (c) J. Yan, J. Li, W. Chen and S. Dong, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1001.
- 5) H. Wackerbarth, F. B. Larsen, A. G. Hansen, C. J. McKenzie and J. Ulstrup, *Dalton Trans.*, 2006, **28**, 3438.
- 6) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 2001.
- 7) B. Xina and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7171.
- 8) (a) N. Nerngchamnong, D. Thompson, L. Cao, L. Yuan, L. Jiang, M. Roemer and C. A. Nijhuis, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 21978; (b) H. Tian, D. Xiang, H. Shao and H. Z. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 13733; (c) L. Y. S. Lee, T. C. Sutherland, S. Rucareanu and R. B. Lennox, *Langmuir*, 2006, **22**, 4438.
- 9) S. Takami, G. K. Jennings and P. E. Laibinis, *Langmuir*, 2001, **17**, 441.
- 10) J. D. Snyder and J. D. Erlebacher, *Langmuir*, 2009, **25**, 9596.
- 11) T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, Natl. Stand. Ref. Data Ser., National Bureau of Standards, Garthersburg, 1972.
- 12) D. K. Lambert, *Solid State Commun.* 1984, **51**, 297.
- 13) [K. Kunitatsu](#), [H. Seki](#), [W.G. Golden](#), *Chemical Physics Letters*, 1984, **108**, 195.
- 14) C. M. Pharr and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 4665.
- 15) C. M. Pharr and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 4673.

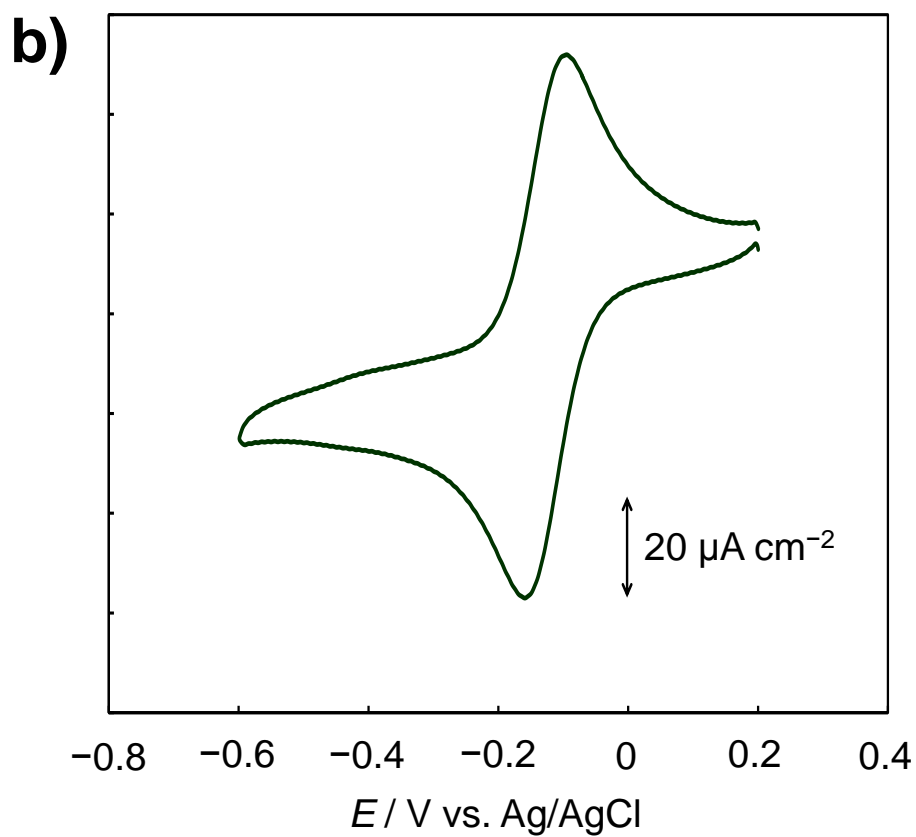
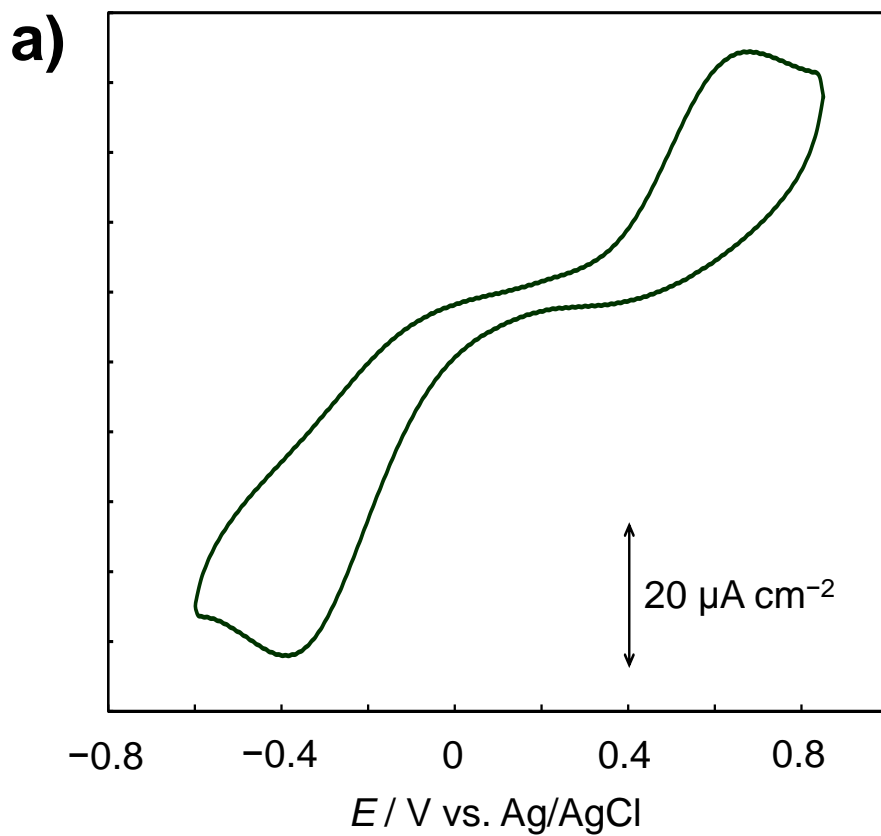
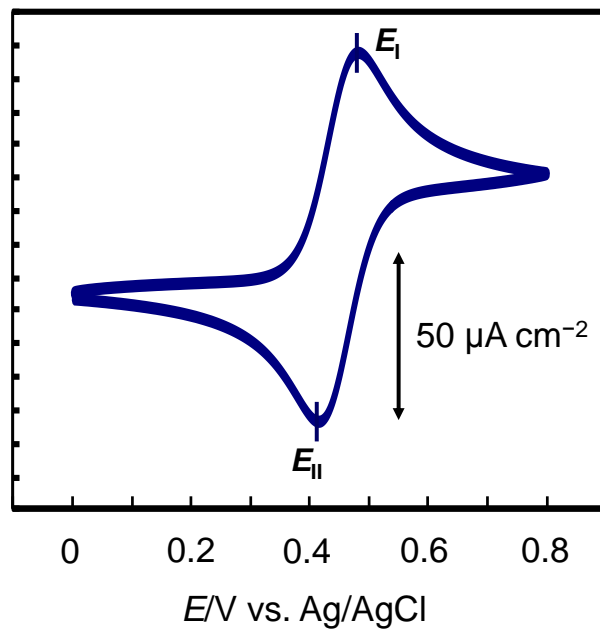


Figure 4-9. Cyclic voltammograms of **IL1**/Au in 0.1 M NaClO₄ (scan rate = 0.1 V s⁻¹) containing 0.5 mM (a) K₃[Fe(CN)₆] and (b) [Ru(NH₃)₆]Cl₂.



E_I / V	E_{II} / V	$E_{1/2} / V$	$\Delta(E_I - E_{II}) / V$
0.477	0.419	0.448	0.058

Figure 4-10. Cyclic voltammogram of 0.5 mM ferrocene acetonitrile soln. WE: bare Au, CE: Pt, RE: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1 M TBAP, scan rate: 0.01 V s⁻¹.

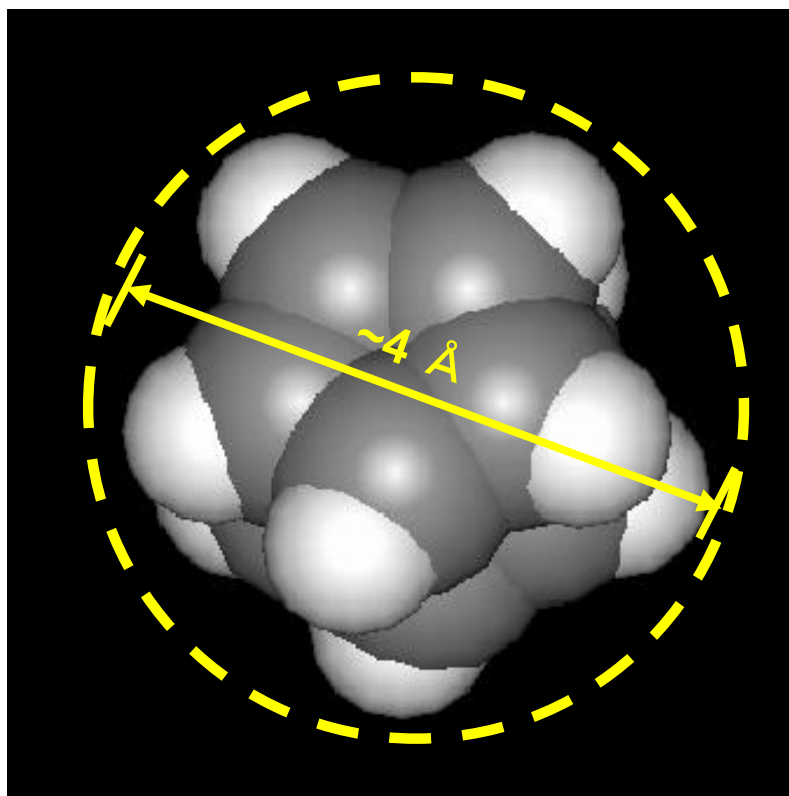
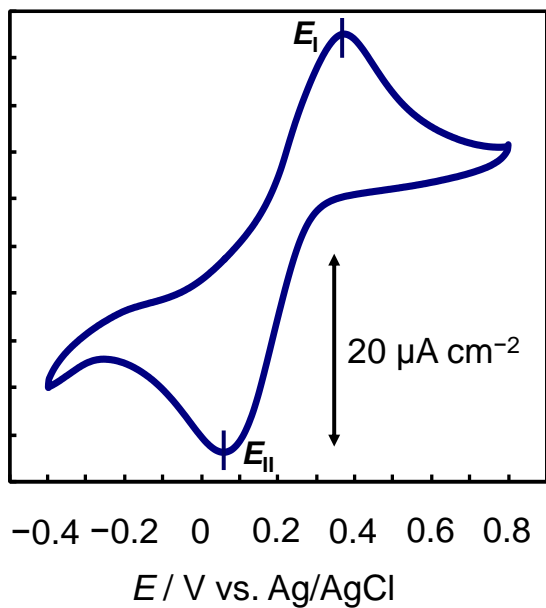


Figure 4-11. CPK model of ferrocene.



E_1 / V	E_{11} / V	$E_{1/2} / V$	$\Delta(E_1 - E_{11}) / V$
0.362	0.078	0.220	0.284

Figure 4-12. Cyclic voltammogram of 0.5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ aq. WE: bare Au, CE: Pt, RE: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1 $NaClO_4$, scan rate: 0.01 $V s^{-1}$.

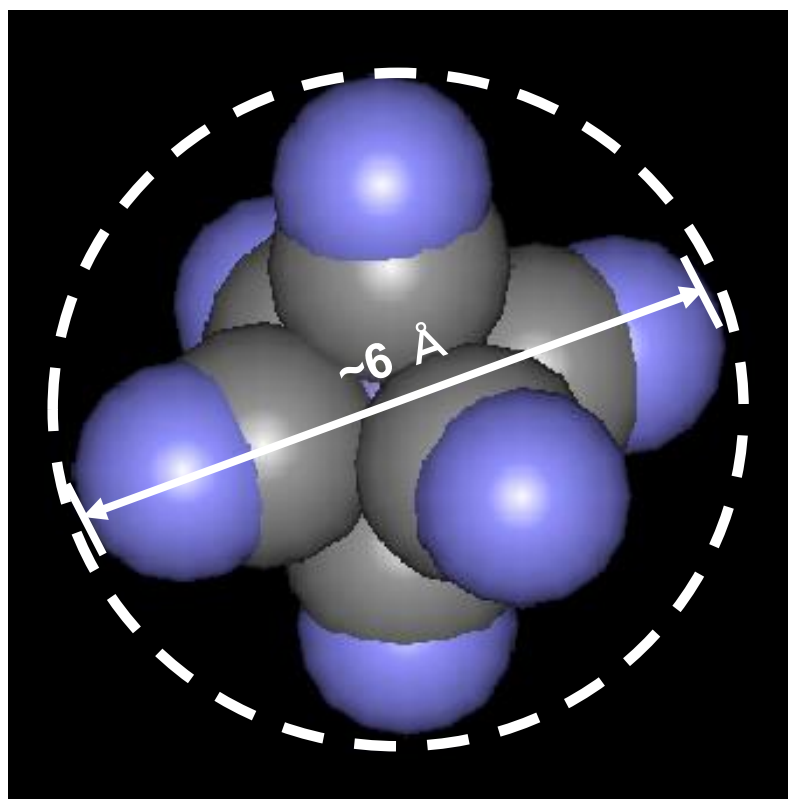
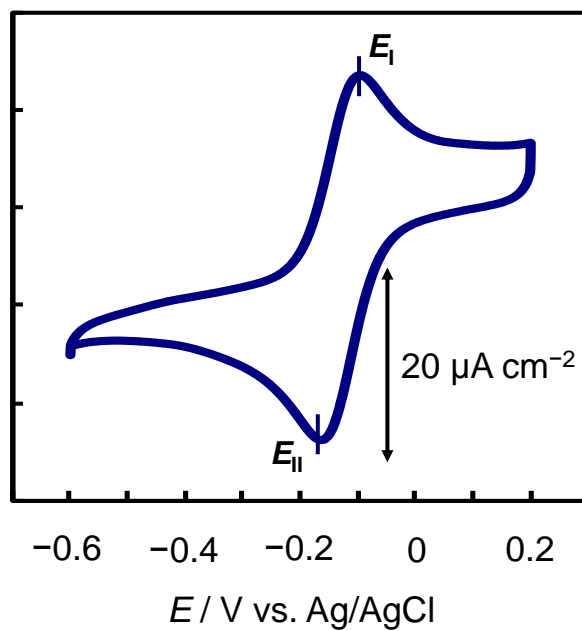


Figure 4-13. CPK model of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.



E_I / V	E_{II} / V	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta(E_I - E_{II}) / \text{V}$
-0.100	-0.158	-0.129	0.058

Figure 4-14. Cyclic voltammogram of 0.5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ aq. WE: bare Au, CE: Pt, RE: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1 NaClO_4 , scan rate: 0.01 V s^{-1} .

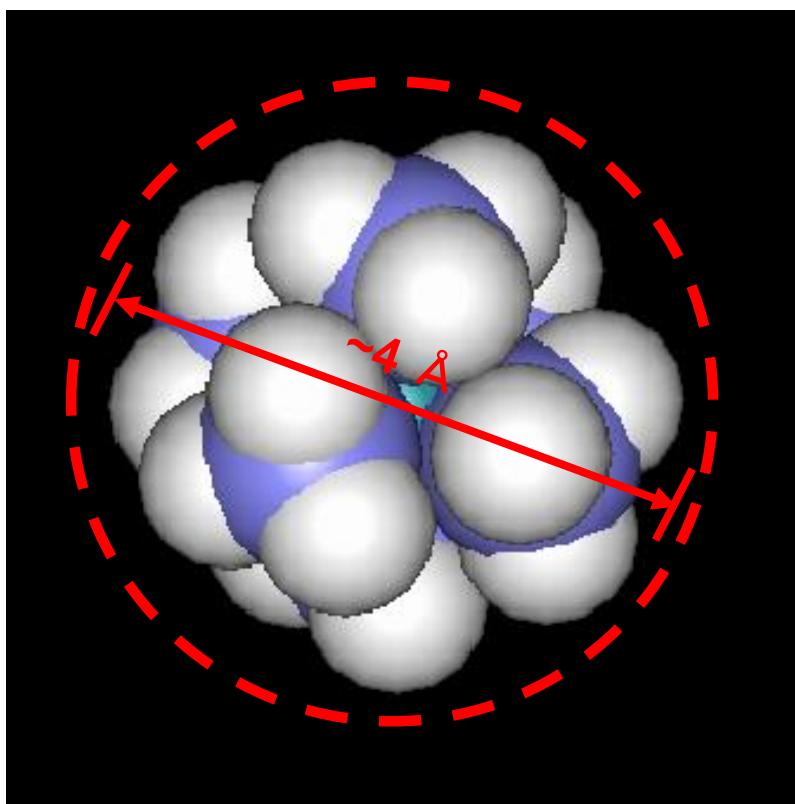


Figure 4-15. CPK model of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$.

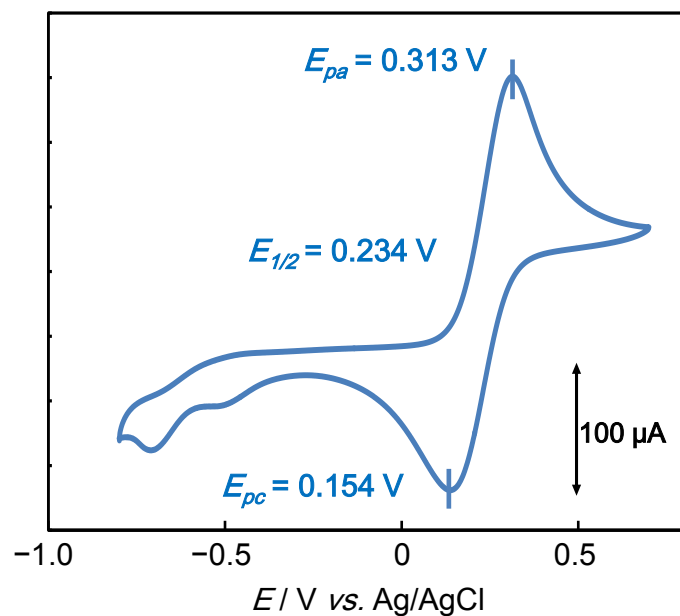


Figure 4-16. Cyclic voltammogram of **IL1/Au** in 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ aq. CE: Pt, RE: Ag/AgCl, electrolyte: 0.1 $NaClO_4$, scan rate: 0.01 V s^{-1} .

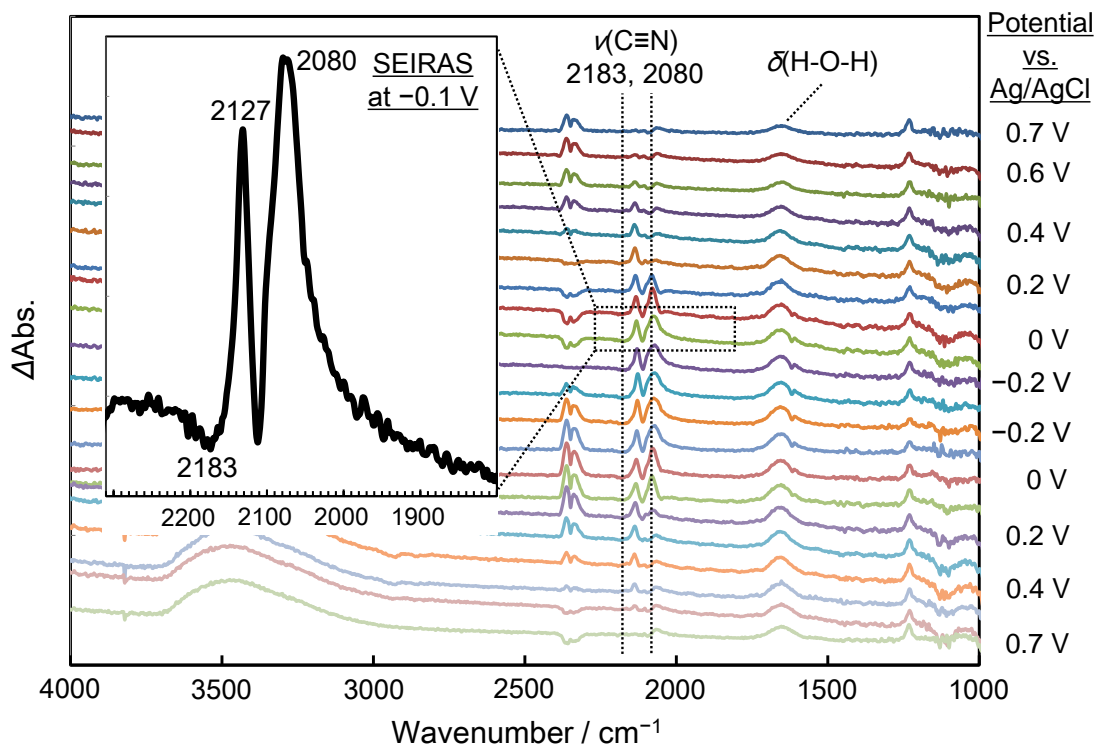


Figure 4-17. Potential difference SEIRAS spectra of **Fe@IL1/Au** measured in 0.1 M $NaClO_4$ aq. These spectra were recorded every 0.1 V. The background spectrum was recorded at 0.7 V vs. Ag/AgCl.

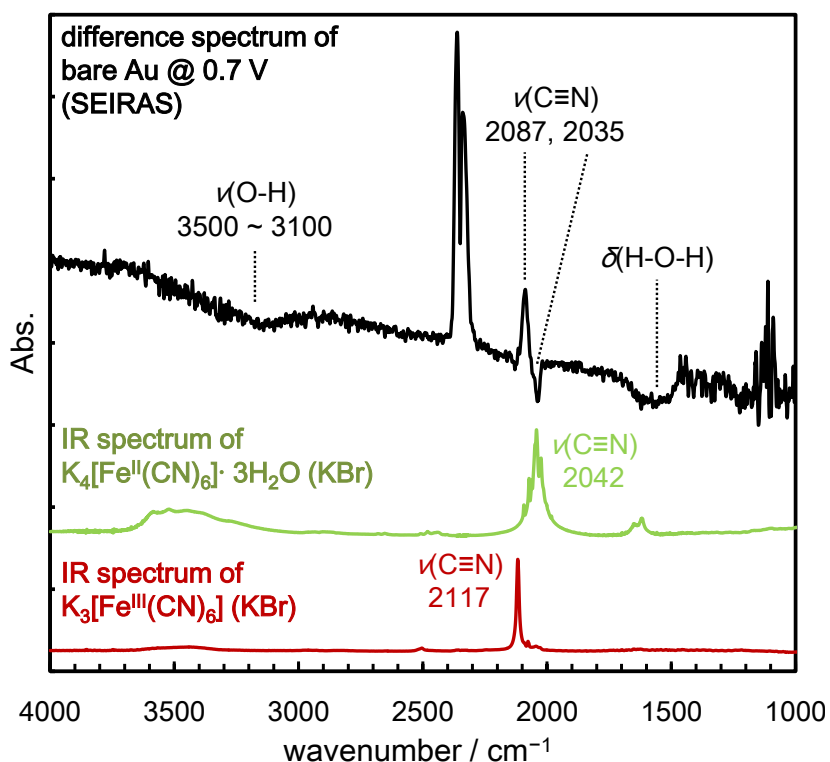


Figure 4-18. Potential difference SEIRAS spectrum of bare Au measured in 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aq. (black) RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO_4 . The potential difference spectrum was recorded at 0.7 V. The background spectrum was recorded at 0 V vs. Ag/AgCl. IR spectra (KBr method) of $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (green) and $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (red).

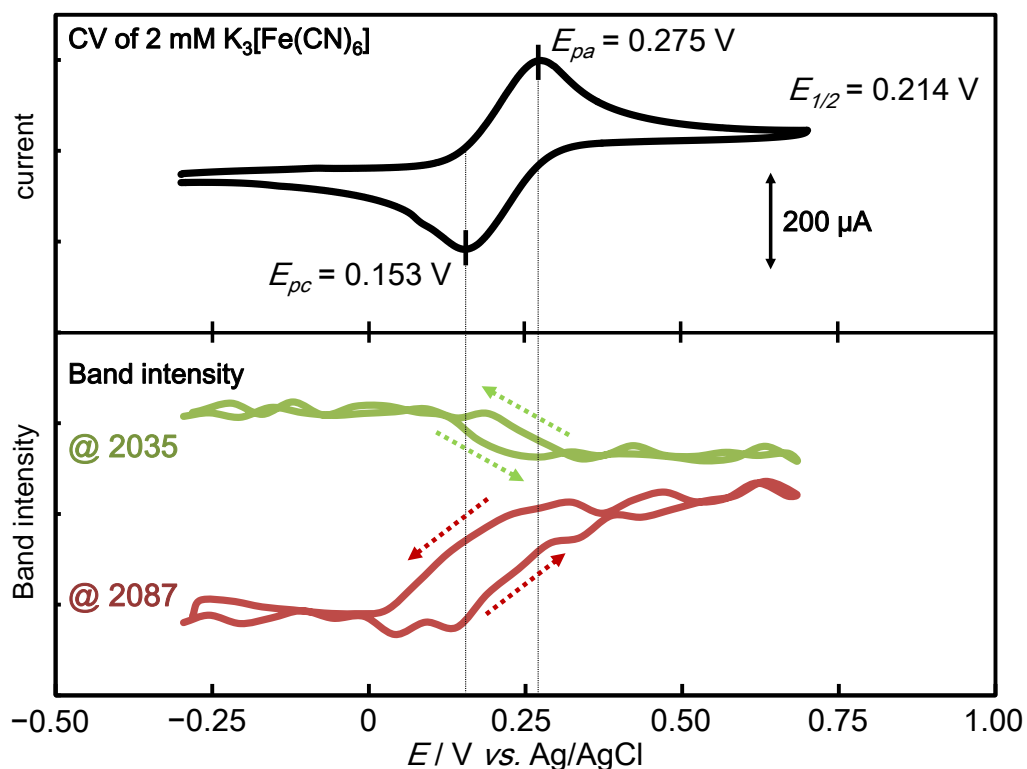


Figure 4-19. CV of bare Au in 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aq. RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO_4 . (above) and IR band intensities (bottom) at 2035 cm^{-1} (green) and 2087 cm^{-1} (red) in the potential difference SEIRAS spectra of bare Au.

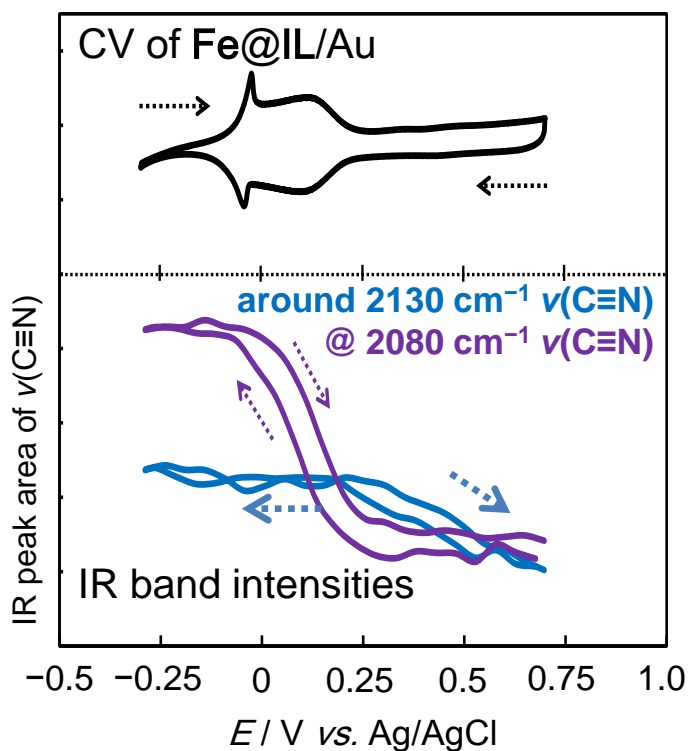


Figure 4-20. CVs of **Fe@IL1/Au** in 0.1 M NaClO_4 aq. RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, (above) and IR band intensities (bottom) around 2130 cm^{-1} (blue) and at 2080 cm^{-1} (purple) in the potential difference SEIRAS spectra of **Fe@IL1/Au**.

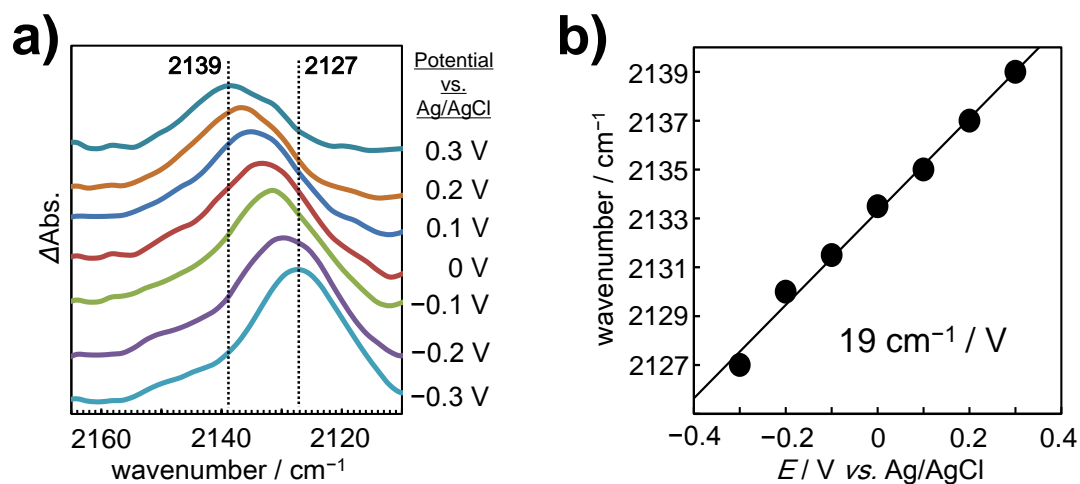


Figure 4-21. (a) Potential difference SEIRAS spectra of **Fe@IL1/Au** measured in 0.1 M NaClO_4 aq. These spectra were recorded every 0.1 V. The background spectrum was recorded at 0.7 V vs. Ag/AgCl. (b) The plots of the wavenumbers around 2130 cm^{-1} in the spectra towards the potential of the electrode.

第5章： 選択的な一酸化窒素捕捉能を有する Co(III)錯体修飾電極の構築及びその一酸化窒素に対する反応性の評価

5.1 緒言

本章では、本研究室で開発された N_2S_2 型の配位子を有する Co(III) 錯体 (Figure 5-5) の **IL1/Au** への導入を行った。この種の Co 錯体の最大の特徴は、一酸化窒素分子 (NO) のみと選択的に反応し、錯体の分光学的、電気化学的な性質が大きく変化するという性質である¹⁾。本章ではこの性質を利用し、Co 錯体と **IL1/Au** を組み合わせた NO センサー材料の開発を目指した (Figure 5-1)。一般的に NO は大気中において容易に酸化され、窒素酸化物 (NO_x) となり、酸性雨や光化学スモッグ等の大気汚染を引き起こす原因物質として知られている。その一方で、NO は生体内において神経伝達や血管収縮作用を担う物質として作用することが知られており、NO 濃度が体内で異常をきたすことで重篤な神経疾患に罹患する可能性が指摘されている。そのため生体内における NO 濃度を定量可能な NO センサーの開発が望まれている²⁾。こうした NO センサーに応用可能な材料の一つとして、イオン液体を利用した Co 錯体修飾電極の開発を行った³⁾。また、NO との反応性以外にも、この錯体の第二配位圏における種々の溶媒分子との相互作用が中心金属に与える影響について研究されており^{1,4)}、錯体構造中に含まれるアミド C=O が種々の溶媒と相互作用することで錯体の配位構造の安定性に多大な影響を与えていることが判明している¹⁾。この研究を基に、本章ではこの種の N_2S_2 型 Co 錯体が溶媒の求電子的パラメーターであるアクセプター数 (AN)⁵⁾ に対して非常に特徴的な挙動を示す点にも注目している。過去の研究では、電気化学測定においては CV 測定に用いる溶媒の AN と錯体の酸化還元電位が比例関係を示しており、溶媒の選択によって中心金属のルイス酸性度をコントロール可能であることが述べられている⁴⁾。また、AN の異なる種々の溶媒中における錯体の IR 測定においても、錯体構造中に含まれるアミド C=O の伸縮振動数が AN と比例関係にあることが示されて

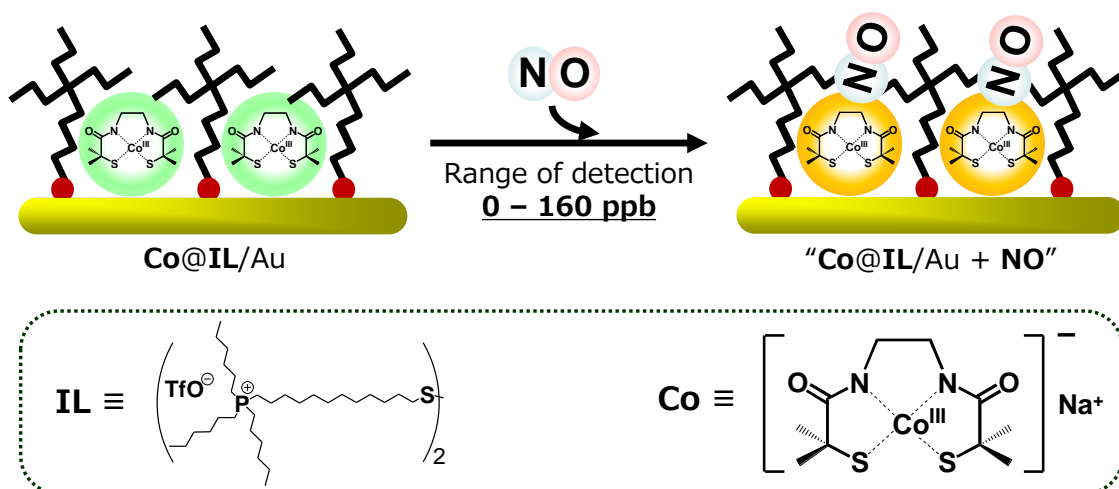


Figure 5-1. Schematic view of the Co(III) complex immobilized electrode as a nitric oxide (NO) sensor material.

おり、錯体に対する溶媒からの求電子的相互作用はアミド C=O 部位で生じていることが明らかとなっている¹⁴⁾。以上のような特性を利用することで N₂S₂型 Co(III) 錯体の酸化還元電位や錯体構造中に含まれるアミド C=O の伸縮振動数から、**IL1**/Au 中において錯体の置かれている環境をある程度予測できると考えた。従って、**IL1**/Au 上に固定された錯体の酸化還元電位や錯体構造中に含まれるアミド C=O の伸縮振動数を測定することで **IL1**/Au が提供する環境についても検討した。

5.2 実験

5.2.1 薬品等

Au 電極の作製には田中貴金属製 ($\phi 1$ mm, 99.999 %) の Au 線を用いた。修飾に用いたイオン液体は第 2 章で合成した **IL1** を用い、溶媒は関東化学及び、日本アルコール販売株式会社のもをより一級以上のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。ミリ Q 水は東京理科機械の蒸留水製造装置スチルエース SA-2100E 型で一度イオン交換及び蒸留したものを Millipore Milli-Q biocel A を通すことにより得たものを用いた。また、CV に用いた試薬は和光純薬より一級以上のものを購入し精製操作なしにそのまま用いた。

5.2.2 測定機器

5.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ スペクトル)

測定装置は、Varian Gemini 2000 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの内部基準物質として、テトラメチルシラン(TMS)を用いた。内径 5 mm のサンプルチューブ内に濃度を約 10 mM に調整した試料溶液について、積算回数を 16 回に設定し、 $\delta = -5\sim 170$ ppm の領域で測定を行った。

5.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

5.2.2.2.1 KBr 錠剤法

測定装置は、日本分光製 Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 を使用した。分解能は 1 cm^{-1} 、積算回数は 128 回に設定し、測定領域は波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ において行った。測定試料は円筒型金属製のセルを使用し、メノウ乳鉢上で KBr に対して約 1.5~2.0 wt% になるように混合粉碎した後、Jasco MP-1 Mini Press で加圧し薄膜としたものを使用した。

5.2.2.2.2 赤外反射吸収分光スペクトル (IR (RAS)スペクトル)

測定装置は、日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 及び RAS PRO410-H を使用した。分解能は 2 cm^{-1} 、積算回数は 512 回に設定し、測定領域は波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ において行った。尚、サンプルに対するバックグラウンドには水素炎で anneal 処理した金基板を用いた。

5.2.2.2.3 各種溶媒中における Co 錯体の赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

測定装置は、日本分光製 Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 を使用し、

測定領域は波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ について行った。サンプルは各種溶媒で 10 mM に希釈したものを調整し、K型組立セル (窓枠: CaF板 $35\times 35\times 5$ 、スペーサー厚み: 0.025 mm) を用いて液膜とした (溶液法)。尚、サンプル測定に対するバックグラウンド測定は各種溶媒を用いて行った。

5.2.2.3 各種溶媒中における Co 錯体の電極のサイクリックボルタンメトリー (CV)

測定装置は、北斗電工株式会社製の電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。測定は三電極系で行い、作用極にはグラッシーカーボン、対極に Pt 線、参照極には有機溶媒中では Ag/Ag^+ を水溶液中では Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には各種溶媒を用いた 0.1 M TBAP 溶液及び 0.1 M NaClO_4 水溶液を用いた。

5.2.2.4 Co 錯体修飾 Au 電極のサイクリックボルタンメトリー (CV)

測定装置は、北斗電工株式会社製の電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。測定は三電極系で行い、作用極には bare の金基板や実験によって得られたイオン液体修飾金基板、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。またこの際用いたセルは Figure 3-1. に示す修飾電極測定専用のものを用いた。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.1 M NaClO_4 水溶液を用いた。

5.2.3 選択的な NO 反応性を示す Co 錯体の合成

5.2.3.1 2-Mercapto-*N*-[2-(2-mercapto-2-methyl-propionylamino)-ethyl]-2-methyl-propionamide (**H₄L**)の合成 (Scheme 5-1)

5.2.3.1.1 2-benzylsulfanyl-2-methyl-propionic acid … **12**

エタノール (200 ml) に金属 Na 4.7 g (0.2 mol) を溶解させ、ベンジルメルカプタン 25 g (0.2 mol) を加え十分間攪拌した。攪拌後、 α -イソブチル酸 39.0 g を滴下し、50 °C で更に 2 時間攪拌した。その後、H₂O (100 ml) を加え、減圧濃縮することによりエタノールを留去し、ジエチルエーテル (50 ml) で 3 回抽出した。有機相を飽和食塩水により洗浄、無水 MgSO₄ で脱水した後、減圧濃縮することにより透明な液体を得た。これに、KOH 25.0g (0.45 mol) を溶かしたエタノール (200 ml) を加え、室温で 2 時間攪拌した後、白色固体が析出した。H₂O (50 ml) を加え白色固体を溶解させた後、減圧濃縮することによりエタノールを除去した。2M HCl を添加して pH 2 とし、析出した沈殿物をろ取した。この生成物をヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒中で再結晶することにより白色の針状結晶を得た。構造同定は ¹H-NMR スペクトルにより行った。

Yield : 27.6 g (65.6 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 1.58 (s, 6H, -CH₃); 3.89 (s, 2H, -CH₂-); 7.29 (m, 5H, -CH).

5.2.3.1.2 2-Benzylsulfanyl-*N*-[2-(2-benzylsulfanyl-2-methyl-propionylamino)-ethyl]-2-methyl-propionamide … **13**

12 (0.715 g (11.9 mmol)) をアセトニトリル (100 ml) に溶解させ、これにピリジニウム塩 6.07 g (23.8 mmol)、トリエチルアミン 2.41 g (23.8 mmol) を添加し、1 時間攪拌した。これとは別に、エチレンジアミン 0.715 g (2.64 mmol) をアセトニトリル (100 ml) に懸濁させ、ここにトリエチルアミン 2.41 g (23.8 mmol) を添加したものを用意しておき、これを先のアセトニトリル溶液と混合して 5 時間攪拌した。その後アセトニトリルを減圧濃縮によって留去し、黄色油状物を得た。これを酢酸エチル (100 ml) に溶解させ、10 % Na₂CO₃ 水溶液で洗浄し、飽和食塩水、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧濃縮により留去し、黄色固体を得た。構造同定は ¹H-NMR スペクトルにより行った。

Yield : 2.90 g (55.2 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 1.52 (s, 12H, -CH₃); 3.19 (m, 4H, -CH₂-); 3.72 (s, 4H, -S-CH₂-); 7.20-7.31 (m, 10H, CH).

5.2.3.1.3 (H₄L)の合成

13 (2.44 g (5.44 mmol)) を脱水 THF (5 ml) に溶解させ、ドライアイス/メタノールバス(-78 °C)で冷却しながら NH₃ ガスをフローし、ナスフラスコ内に液体 NH₃ を (200 ml) 溜めた。その後、金属 Na 0.96 g (42.6 mmol) を少量ずつ添加し、40 分間ガラス棒で攪拌した。溶液は茶色から青色に変化した。攪拌後、溶液の青色が消えて透明になるまで NH₄Cl を加えた後、室温で放冷し、NH₃ を除去した。これに H₂O (100 ml) を加え、1N HCl 水溶液で pH 3 とし、酢酸エチル (100 ml) により 3 回抽出した。得られた有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮することにより白色固体を得た。構造同定は ¹H-NMR、ESI-Mass、FT-IR スペクトルにより行った。

Yield : 1.10 g (76.7 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 1.59 (s, 12H, -CH₃); 2.28 (s, 2H, -SH); 3.49 (s, 4H, -CH₂-); 7.40 (s, 2H, -NH-).

IR (KBr, cm⁻¹): 3293 (ν_{N-H}), 2553 (ν_{S-H}), 1634 (ν_{C=O}), 1543(δ_{N-H}).

5.2.3.2 N₂S₂型 Co 錯体 (Na[CoL] … Co 及び PPh₄[CoL] … Co') の合成 (Scheme 5-2)

Ar 雰囲気下で、H₄L 100 mg (0.379 mmol) を脱水メタノールに溶解させ、ナトリウムメトキサイド 102.5 mg (1.90 mmol) を加え 30 分間攪拌させた。ここに無水 CoCl₂ 48.8 mg (0.379 mmol) を少量ずつ加え、30 °C で 1 日攪拌した。溶液の色は、青色から緑色に変化した。これを大気暴露し空気酸化させ、さらに 30 分程攪拌した。この溶液を減圧濃縮することにより緑色固体を得た。これを少量のアセトニトリルに溶解させ、セライトろ過により脱塩を行った後、再び減圧濃縮し黒緑固体を得た (Na[CoL])。Na[CoL]の構造同定は ESI-Mass、FT-IR スペクトルにより行った。得られた Na[CoL] を少量の H₂O に溶解させ、PPh₄Cl 0.141g mg (0.381 mmol) を加え 1 晩静置し、析出した黒緑色粉末 (PPh₄[CoL]) を得た。構造同定は ¹H-NMR、ESI-Mass、FT-IR スペクトル、元素分析により行った。

Yield : 155.9 mg (62.5 %).

5.2.3.3 Co の同定

IR (KBr, cm⁻¹) (Figure 5-6) : 2965 (ν_{C-H}), 2923 (ν_{C-H(as)}), 2860 (ν_{C-H(syn)}), 1551 (ν_{C=O}), 1458, 1449 (δ_{C-H}).

ESI-TOF MS: m/z [M-Na⁺]⁻ = 318.9.

5.2.3.4 Co' の同定

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300MHz): 常磁性種に由来するピーク (27.0, 164.9 ppm) を観測した。

IR (KBr, cm⁻¹) (Figure 5-7) : 1580 (ν_{C=O}), 1437 (ν_{P-C}).

ESI-TOF MS: m/z [M-PPh₄⁺]⁻ = 319.1.

元素分析 : PPh₄[CoL] · 0.50 H₂O (C₃₄H₃₇N₂O_{2.5}PS₂Co)

Calcd. : C: 61.16 H: 5.59 N: 4.20 Found : C: 61.31 H: 5.75 N: 4.31.

5.2.4. イオン液体修飾電極を利用した Co 錯体修飾電極の作製³⁾

5.2.4.1 イオン液体修飾 Au 電極の作製

イオン液体の修飾電極 (IL1/Au) の作製は、第 3 章の 3.2.3.1 及び 3.2.3.3 と同様に行った。また、有効電極面積は 3.2.3.2 と同様である ($A = 0.684 \text{ cm}^2$)。

5.2.4.2 IL1/Au 上への Co の導入

10 mM に調整した Co の水溶液を IL1/Au 上に滴下し、数日間放置することによって IL1/Au 表面上への修飾を行った。その後、DMF、アセトニトリル、ミリ Q 水の順で Co を修飾した IL1/Au を洗浄し、真空ラインを用いて数時間真空乾燥させた。以降この Co 修飾 IL1/Au を Co@IL1/Au と表記する。

5.2.5 Co 錯体の NO 分子に対する反応性

5.2.5.1 Co 錯体の NO 分子に対する反応性

5.2.5.1 における実験では、NO ガスを KOH 錠剤を充てんしたカラムに通すことで、NO ガス中に微量に含まれると考えられる硝酸を取り除き精製した。

5.2.5.1.1 IR 測定による Co' の NO ガスに対する反応性の検討

Co' を脱水 DMF に溶解し、0.04 mM の Co'DMF 溶液を調整した。この DMF 溶液をフリーズドライ法によって脱気した後、アルゴン雰囲気下において精製した NO ガスをバブリングすることで Co' と NO を反応させた。NO バブリングの後、溶液中に溶存する余剰の NO ガスをアルゴンバブリングにより取り除いた。得られた DMF 溶液を減圧することで脱溶媒し乾固させることで NO と反応させた Co' を得た。得られた錯体の IR 測定を行うことで錯体と NO の反応を確認した (Figure 5-8)。

5.2.5.1.2 Co の NO に対する反応性

Co をミリ Q 水に溶解し、1 mM の Co 水溶液を調整した。この水溶液をフリーズドライ法によって脱気した後、アルゴン雰囲気下において精製した NO ガスをバブリングすることで Co と NO を反応させた。NO バブリングの後、溶液中に溶存する余剰の NO ガスをアルゴンバブリングにより取り除いた。Co の濃度が 0.2 mM になるように

得られた水溶液を電解質溶液で希釈することで CV 測定可能とした。得られた Co 水溶液の CV 測定を行うことで錯体と NO の反応を確認した (Figure 5-9)。

5.2.5.2 Co@IL1/Au の NO ガスに対する反応性

Co@IL1/Au をナスフラスコの中に静置した。次いで、真空ラインでフラスコ内を減圧脱気した後、アルゴンガスで置換する操作を 3 回繰り返した。その後、フラスコ内を NO ガスで満たし 5 分間静置した。静置した後、真空ラインでフラスコ内を減圧脱気し、アルゴン置換する操作を 5 回繰り返した。その後、30 分間減圧脱気することで、表面に物理吸着した NO ガスを取り除いた。

5.2.5.3 水溶液中における Co@IL1/Au の NO 分子に対する反応性と感度

水溶液中における Co@IL1/Au の NO 分子に対する反応性及び感度を電気化学測定によって評価した。その方法を以下に示す。

5.2.5.3.1 NO ガスの精製

5.2.5.3 における実験では、NO ガスを水、4 M KOH 水溶液の順に通すことで NO ガス中に微量に含まれると考えられる NO₂ 及び硝酸を取り除いた。

5.2.5.3.2 NO 飽和水溶液 (1.9 mM NO 水溶液) の調整⁶⁾

20 mL のミリ Q 水を密封したバイアルに封入し、数時間アルゴンをバブリングすることで脱気した。次いで、5.2.5.2.1 で精製された NO ガスをミリ Q 水に 30 分間バブリングすることで NO 飽和溶液を調整した。

5.2.5.3.3 希薄 NO 水溶液中における Co@IL1/Au の CV 測定

任意の NO 飽和水溶液を 5 mL の電解質溶液中に逐次添加することで溶液中の NO を変化させながら Co@IL1/Au の CV 測定を行った。(NO 濃度 = 0, 10, 50, 100, 160 ppb)

5.3 結果と考察

5.3.1 N₂S₂ 型 Co 錯体のキャラクタリゼーション

5.3.1.1 Co 及び Co' の各種溶媒への溶解性

Co は水に対してよい溶解性を示し、第 2 章で合成した **2** にも良好な溶解性を示した。さらに、Co の水溶液を **2** で抽出洗浄すると水相は無色透明になり、**2** の相は Co 由来の緑色に着色し、水中に溶解した Co は自発的に **2** の相へ移動することが明らかとなった。また、Co' は各種有機溶媒に対してよい溶解性を示し、アセトン、アセトニトリル、塩化メチレン、メタノール、及びエタノールに溶解することを確認した。以上の結果から、各種溶媒を用いた溶液法による IR 測定において Co を測定する場合には水、**2** を使い、Co' を測定する場合にはアセトン、アセトニトリル、塩化メチレン、メタノール、及びエタノールを用いた。CV 測定において、Co を測定する場合には溶媒に水を用い、Co' を測定する場合にはアセトン、アセトニトリル、メタノール、及びエタノールを用いた。

5.3.1.2 AN の異なる溶媒中における IR 測定による Co 錯体のキャラクタリゼーション

Co' の各種溶媒中におけるアミド C=O 伸縮振動に帰属される吸収波数を Figure 5-10 にまとめた。また、測定に用いた溶媒の AN に対して各々のアミド C=O 伸縮振動の吸収波数をプロットしたところ比例関係にあることが明らかとなった (Figure 5-10)。この挙動は過去に、本研究室において同種の Co 錯体に観測された挙動に一致する¹⁾。この挙動は各溶媒が錯体のアミド C=O 部位で求電子的な相互作用していることに起因している^{1,4)}。

5.3.1.3 AN の異なる溶媒中における CV 測定による Co 錯体のキャラクタリゼーション

Co 及び Co' の各種溶媒中での CV 測定における [CoL]⁻²⁻ の Co(II/III) に由来する酸化還元電位を Figure 5-11 にまとめた。また、測定に用いた溶媒の AN に対して各々の酸化還元電位をプロットしたところ比例関係にあることが明らかとなった (Figure 5-11)。この挙動は過去に、本研究室において同種の Co 錯体に観測された挙動に一致する¹⁾。この挙動は各溶媒が錯体のアミド C=O 部位で求電子的な相互作用していることに起因しており、それに伴って配位子の中心金属に対するドナー性が変化し中心金属のルイス酸性度が変化することを示唆している^{1,4)}。

5.3.2 Co@IL1/Au のキャラクタリゼーション

5.3.2.1 IR-RAS 測定による Co の電極上への修飾の検討

5.2.4で製作したCo@IL1/Auに対して、IR-RAS測定を行った (Figure 5-12)。そのスペクトルにおいて、修飾に用いたCoに由来する官能基のものと思われる吸収が観測された。2927, 2854 cm^{-1} にイオン液体のカチオン部分及び、CoのC-H伸縮振動、1464 cm^{-1} にイオン液体のカチオン部分及びCoのC-H変角振動、1277 cm^{-1} にIL1のアニオン部分のC-F伸縮振動、1159 cm^{-1} にIL1のアニオン部分の SO_3^- の伸縮振動、1029 cm^{-1} にIL1のアニオン部分のS=O伸縮振動が観測された。また、1570 cm^{-1} にCoに特徴的なアミド I のC=O伸縮振動、1532 cm^{-1} に10のアミド IIのC-N伸縮振動に由来する吸収を観測した。まず初めに、C-H非対称伸縮振動に帰属される吸収がIL1/Au及びCoの場合に比べて高波数側へシフトしたことは、過去の報告⁷⁾よりCo@IL1/Auにおけるアルキル鎖の*trans*配座が減少したことを示唆している。これはIL1/Au上への[CoL]⁻の導入によって、主に修飾されたイオン液体のアルキル鎖が受けた影響を示唆する結果であると考えられる。また、Co@IL1/AuのC-H非対称伸縮振動に帰属される吸収波数 (2927 cm^{-1}) を2のC-H非対称伸縮振動に帰属される吸収波数 (2925 cm^{-1}) 及びIL1のC-H非対称伸縮振動に帰属される吸収波数 (2927 cm^{-1}) と比較すると各イオン液体の吸収波数に近いことが分かる。この結果から、Co@IL1/Auにおけるイオン液体の単分子膜は[CoL]⁻が導入されることによって修飾前のイオン液体の状態に近くなっていることが示唆され、Co@IL1/Auにおけるアルキル鎖の*trans*配座が減少したという考察とあわせるとAu表面に修飾されたイオン液体の配向性に規則性が減少したことが予測される。これはIL1/Au上へ[CoL]⁻が導入されることで、[CoL]⁻の立体障害によってAu上のイオン液体分子の構造が変化しているためであると考えられる。次に、Co@IL1/AuのIRスペクトルにおいて、Coに特徴的なアミドのC=O伸縮振動の吸収強度が大きく減少していることが確認された (Figure 5-12)。この結果はIL1/Au上へ固定化された[CoL]⁻のC=O結合の向きがAu表面に対して比較的平行に近いことを示唆している。Co@IL1/AuのIR測定はRAS法によって行われており、RAS法においては赤外光が金属表面で反射する際その金属表面に対して垂直方向に電気ベクトルが生じ、この電気ベクトルによって金属表面に対して置換基の結合や振動方向が垂直に近づくほどそれらに由来する吸収強度が強調される。一方で、金属表面に対して置換基の結合や振動方向が平行に近づくほど、それらに由来する吸収強度は減少する。さらに、この表面選択率と[CoL]⁻が平面性の高い分子であることを考慮するとC=O結合がAu表面に対して平行に近い状態であるから、[CoL]⁻はその配位原子N、S、及び中心金属Coを含む4配位平面構造が形成する平面がAu表面に対して平行な向きでIL1/Au上に固定されていることが示唆された。

最後に、5.3.1.2の測定結果より[CoL]⁻のアミド C=O 伸縮振動に由来する赤外吸収波数は溶媒の AN と比例関係を有していることが明らかとなっている。AN の値が大きな溶媒中においてはアミド C=O 伸縮振動に由来する吸収は低波数側へシフトし、AN

の値が小さな溶媒を用いた場合は高波数側へシフトするという知見が得られている。**Co@IL1/Au** において得られたアミド C=O 伸縮振動の吸収波数 (1570 cm^{-1}) は Figure 5-10より、AN がおよそ29程度の場合に相当する値であり、一般的な有機溶媒などと比較すると求電子的な相互作用は小さくもなく大きくもない中間的な環境におかれていると考えられる⁴⁾。また、**Co@IL1/Au** のスペクトルと **Co** をイオン液体**2**に溶解した溶液のスペクトルを比較すると (Figure 5-12 ~ 5-14)、アミド II の C-N 伸縮振動の吸収を非常に近い波数に観測することができ、その結果から、[CoL] は **Co@IL1/Au** において**2**のイオン液体溶液中と近い状態で Au 表面に固定化されていることが予測できる。よって、[CoL] は **IL1/Au** のイオン液体の単分子膜内に固定化されていることが示唆された。一方で、アミド I の C=O 伸縮振動の吸収波数には明確なシフトが観測され、Na[CoL]をイオン液体**2**に溶解した溶液のスペクトルにおいては **Co@IL1/Au** のスペクトルに観測された波数より 15 cm^{-1} 高波数側へシフトしていた (Figure 5-12, 13)。この測定結果と[CoL]の性質を考慮すると、液体状態の**2**よりも Au 上へ修飾された **IL1**の方が求電子的な相互作用が強い環境を与えていることが示唆される。液体状態の**2**及び Au 上へ修飾された **IL1**はほぼ同様の組成を有するにも関わらず、このような差が生じたのは**2**と **IL1**の分子の配向性に差が生じたためであると考えた。液体状態の**2**はイオン液体の性質上理論的にはある程度規則的にカチオンとアニオンが並んでいることが予測される⁸⁾が、基本的には液体であるためその配向性は他の一般的な液体と同じくほぼ不規則なものであると考えられる。一方で Au 上へ修飾された **IL1**は単分子膜という構造上規則的にカチオンとアニオンが配向していると考えられる。よって、Au 上へ修飾された **IL1**はより極性の高い環境を与える結果となり、求電子的な相互作用が強調されたものと考えられる。

以上の考察から、**IL1/Au** 上に導入された[CoL]は **IL1** 層の中に存在していることが示唆された。また、**IL1/Au** におけるイオン液体層の与える求電子的相互作用は均一系よりも大きいことが示唆された。

5.3.2.2 電気化学測定による **Co@IL1/Au** のキャラクタリゼーション

5.3.2.2.1 **Co@IL1/Au** の電気化学的性質

Co@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO_4 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラムでは、 $-0.70\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に[CoL]^{1-/2-}の Co(II/III)に由来する不可逆な酸化還元波を観測した (Figure 5-15)。ここで、5.3.1.3 で行われた[CoL]^{1-/2-}の水溶液中での CV 測定より得られたボルタモグラムでは、 $-0.80\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に[CoL]^{1-/2-}の Co(II/III)に由来する酸化還元波を観測した (Figure 5-16)。以上の結果から $-0.70\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に観測された酸化還元波が[CoL]^{1-/2-}由来のものであると帰属した。

ここで、5.3.1.3 における CV 測定の結果から[CoL]^{1-/2-}の均一系条件での CV 測定においても測定溶媒の AN と[CoL]^{1-/2-}の酸化還元電位の間に比例関係が存在していることが

明らかとなっている。CV 測定では、AN の値が大きな溶媒中の場合 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の酸化還元電位が正電位側へシフトし、AN の値が小さな溶媒中の場合 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の酸化還元電位が負電位側へシフトするという知見が得られている。Co@IL1/Au において得られた $-0.70\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ という値は比較的水溶液中での Co 錯体の酸化還元電位に近く、この結果は $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ がイオン液体層と測定溶媒である水の界面付近に存在していることを示唆している。さらにこのことから、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ が CV の測定溶媒に応じた均一系に近い環境におかれていることが予想できる。

5.3.2.2.2 Co@IL1/Au の表面被覆率

IL1/Au 表面に固定化された $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の表面被覆率は CV 測定の際に観測された $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と eq. 3-1 より算出した。

その結果、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の被覆率は $1.2 \times 10^{-10}\text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。ここで、第3章において IL1/Au の約80 %の面積は IL1が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができた。ここで、その面積上に $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ 分子が1層分だけ最密充填されていると仮定した場合の $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の理論被覆率を次のように見積もった。そのために、まず IL1が修飾されていない bare Au 上への単位面積 (1 cm^2) 当たりに $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ 分子を1層分だけ最密充填した場合の $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の理論被覆率を求め、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の CPK モデル (Figure 5-17) より $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ を $8 \times 6 \times 3.5\text{ \AA}^3$ の直方体と近似し、 $8 \times 6\text{ \AA}^2$ の長方形が占める面積 ($4.8 \times 10^{-15}\text{ cm}^2$) とアボガドロ数 (6.02214×10^{23} 個/mol) より、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の理論被覆率は $3.5 \times 10^{-10}\text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、IL1/Au の約80 %の面積は IL1が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができたことから、IL1/Au における $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の理論被覆率は $2.8 \times 10^{-10}\text{ mol cm}^{-2}$ となった。よって、実際に観測された $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の被覆率 ($1.2 \times 10^{-10}\text{ mol cm}^{-2}$) は理論値のおよそ半分程度であり、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ は IL1/Au において十分に余裕を持って修飾されていることが分かった。また、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ の被覆率の理論値に対して実測値が小さく観測されたことに関しては、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ のカウンターイオンとして修飾に用いた Na $[\text{CoL}]$ や電解質溶液中の Na $^+$ が $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ と共に IL1/Au 上へ固定化されていることや、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ 同士の静電反発的な相互作用の寄与が考えられる。

5.3.2.3 CV 測定前後における Co@IL1/Au の IR-RAS スペクトル変化

CV 測定前の Co@IL1/Au においては 1277 cm^{-1} にイオン液体のアニオン部分の C-F 伸縮振動、 1159 cm^{-1} にイオン液体のアニオン部分の SO_3^- の伸縮振動、 1029 cm^{-1} にイオン液体のアニオン部分の S=O 伸縮振動が観測された。これらの吸収は Au 上に修飾されたイオン液体のアニオンであるトリフレートに由来する結果である。また、CV 測定後の Co@IL1/Au においては CV 測定の前電解質として用いた過塩素酸ナトリウムに由来する過塩素酸由来の吸収を新しく 1101 cm^{-1} に観測した。その一方で CV 測定前の

Co@IL1/Au において観測されたトリフレート由来の吸収は完全に消失していることが観測されたが、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ のアミド C-N に由来する吸収は 1536 cm^{-1} に観測され消失することはなかった (Figure 5-18)。また、アミドの C=O に由来する吸収も非常に弱いながらも 1587 cm^{-1} に観測された (Figure 5-18)。この結果は、Au 上のイオン液体の対アニオンであるトリフレートが CV 測定の際にアニオン交換によって支持電解質である過塩素酸イオンと入れ替わったことを示している (Figure 5-19)。一方で、**IL1/Au** 表面においてアニオン性である $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ が同様のアニオン交換的なメカニズムでは交換しないことを示唆している。この考察から、**IL1/Au** が $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ を固定化している相互作用は静電的な相互作用のみではないことが予測される。**IL1/Au** 上に錯体が固定化される原因は第 4 章の 4.3.1.4 において述べた考察が主な要因であると考えられるが、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ はアルキル炭素を有するため Au 表面に修飾されたイオン液体のアルキル鎖の部分と疎水的な相互作用している可能性があり、 $[\text{CoL}]^{1-/2-}$ を **IL1/Au** 上に固定化する相互作用の一つとなっていることが考えられる。

5.3.3 Co@IL1/Au の NO に対する反応性

5.3.3.1 IR 測定による Co@IL1/Au の NO ガスに対する反応性の検討

5.2.5.2 において NO ガスと反応させた **Co@IL1/Au** の IR-RAS 測定を行うことで、作製した電極の NO ガスに対する反応性を評価した。Figure 5-2 に NO ガスと反応させる前後の **Co@IL1/Au** の IR スペクトルを示す。NO ガスと反応させた後の **Co@IL1/Au** の IR スペクトルでは新たな吸収ピークが 1658 cm^{-1} に観測されている。この吸収は電

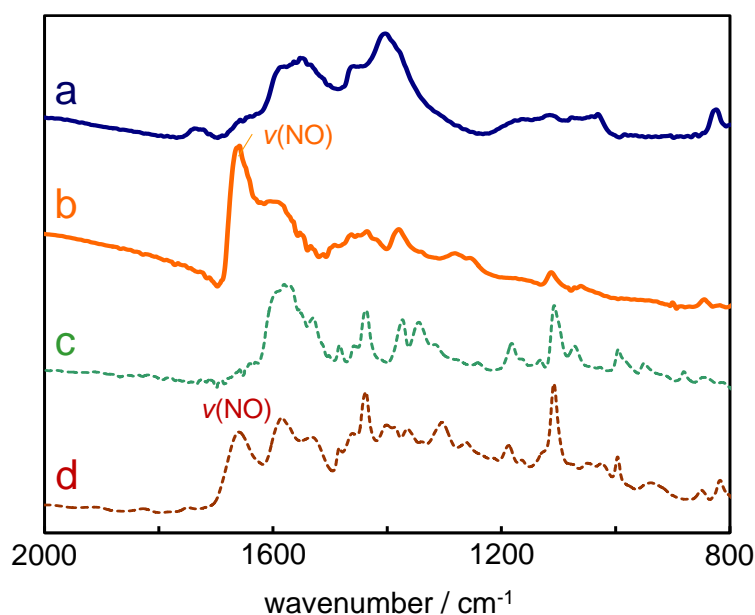


Figure 5-2. FT-IR spectra of **Co@IL1/Au** before and after the reaction with NO gas (RAS method, (a) and (b), respectively) and **Co'** before and after the reaction with NO gas (KBr method, (c) and (d), respectively).

極上の錯体が捕捉した NO 分子の NO 伸縮振動に帰属される。このような IR スペクトルの変化は **IL1/Au** 上に固定する前の錯体にも観測される¹⁾。この結果は **IL1/Au** 上に固定された後も **Co** 錯体はその NO に対する反応性を失っていないことを示唆しており、**Co@IL1/Au** が分光学的に気相中の NO 分子を検出できることを示した。その一方で、過去の研究において NO 分子を捕捉した **Co** 錯体の X 線結晶構造解析などの情報が不足しているため¹⁾、**IL1/Au** における **Co** 錯体がどのように NO 分子を捕捉しているかは明らかとなっていない。一般的に、金属に配位していない NO 分子の伸縮モードは 1840 cm^{-1} 付近に観測され、 NO^+ や NO^- における振動モードはそれぞれ $2300\sim\text{cm}^{-1}$ 及び $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ に観測される⁹⁾。従って、**Co@IL/Au** における詳細な構造は不明だが、電極上で錯体に捕捉された NO 分子は少なくとも NO^- に近い状態であるものと予測される。

5.3.3.2 CV 測定による **Co@IL1/Au** の NO ガスに対する反応性の検討

5.3.3.1 同様に NO ガスと反応させた **Co@IL1/Au** の水溶液中における CV 測定を行うことで NO ガスに対する反応性を電気化学的に評価した。Figure 5-3 に NO ガスと反応させる前後の **Co@IL1/Au** の CV を示す。NO ガスと反応させる前後において **Co@IL1/Au** の電気化学的な挙動が大きく変化した。 $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ に帰属される錯体の酸化波はほぼ完全に消失しており、錯体の還元波は負電位側へシフトしている。NO ガスを反応させる前の電極では錯体由来する還元波は $-0.36\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測されていたのに対し、反応後は $-0.49\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測されている。こうした電極上における錯体の電気化学的挙動は均一系水溶液中における錯体のものと一致している

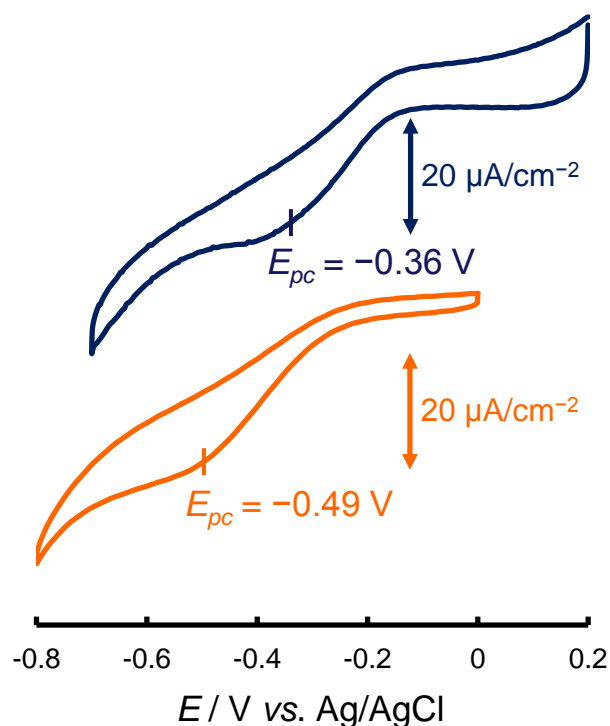


Figure 5-3. Cyclic voltammograms of the **Co@IL1/Au** in 0.1 M NaClO_4 aq. before and after the reaction with NO gas, blue line and orange line, respectively (scan rate = $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).

(Figure 5-9)¹⁾。均一系水溶液中における錯体においても、錯体の酸化に由来する酸化波の電流値が減少し、還元波が負電位側へシフトする様子が観測されている (NO ガス反応前の還元波: $-0.45\text{ V vs. Ag/AgCl}$ → NO ガス反応後の還元波: $-0.61\text{ V vs. Ag/AgCl}$)。従って、5.3.3.1 同様に **Co@IL1/Au** において錯体本来が有する NO に対する反応性を維持していることが明らかとなった。

5.3.3.3 CV 測定による **Co@IL1/Au** の水溶液中の NO 分子に対する反応性と感度の検討

Co@IL1/Au の水溶液中における NO 分子との反応性及び NO の濃度変化に対する挙動の変化を **Co@IL1/Au** の CV 測定を行うことで電気化学的に評価した。この測定では、作用極に **Co@IL1/Au** を用い、5 mL の電解質溶液中へ数 μL オーダーの NO 飽和水溶液を逐次添加することによって任意の NO 希薄濃度溶液中 (0 ~ 210 ppb) で CV 測定を行った。Figure 5-4(a) に NO 濃度 0 ~ 210 ppb における **Co@IL1/Au** の CV を示す。5.3.3.2 でも述べたように、NO を含まない溶液中 (0 ppb) では錯体の還元波が $-0.36\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近に観測されている。そして、溶液中の NO 濃度が徐々に増加していくに従って、錯体の還元波が負電位側 ($-0.65\text{ V vs. Ag/AgCl}$) へシフトしていく様子が観測されている。この結果は NO ガスを **Co@IL1/Au** に反応させた際の結果 (5.3.3.2 の結果) とよく一致している。これと同様の実験を何も修飾されていない bare Au を作用極として行ったが、NO 濃度の変化に対する電気化学的な挙動の変化は一切観測されなかった (Figure 5-20)。また、**Co@IL1/Au** における錯体の還元波の還元電流は NO

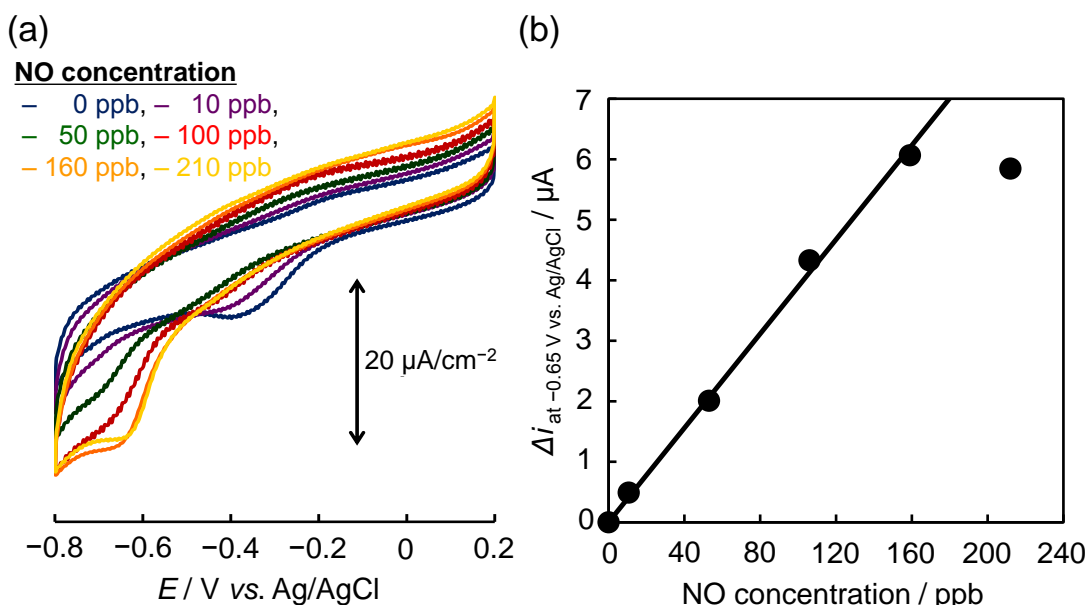


Figure 5-4. (a) Cyclic voltammograms of **Co@IL1/Au** in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution with low concentration of NO, from 0 to 210 ppb (scan rate = $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$). (b) The relationship between the development of the reductive current of **Co@IL1/Au** at -0.65 V and concentration of NO in the aqueous solution.

濃度が 160 ppb 以上の際には飽和していることが明らかとなった。従って、160 ppb 以上の NO 濃度においては電極表面の錯体がほぼ全て NO 分子と反応しているものと考えられる。このことから、**Co@IL1/Au** を NO センサー材料としてみたとき、錯体の修飾量をコントロールすることでセンシングできる NO 濃度の上限を制御できると考えた。ここで、Figure 5-4(a) では、NO 濃度が 160 ppb のとき錯体の還元波が $-0.65\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測されていることに対し、5.3.3.2 における Figure 5-3 ではその還元波が $-0.49\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測されている。このような還元波のシフトはそれぞれの電極に対する NO の反応のさせ方の違いに起因しているものと考えられる。Figure 5-4(a) において、NO 濃度が高い場合には電極表面の錯体がほぼ全て NO 分子と反応していると考えられるが、NO 濃度が低い場合には表面の錯体全てが反応しているわけではないと考えられる。従って、NO 濃度が低い場合には電極表面に NO と反応していない錯体と反応した錯体とが同時に存在していると考えられる。このとき、それぞれの錯体に対応する還元波が重なり合うことで見かけ上一つのブロードな酸化還元波として観測されると考えられる。実際に NO 濃度が低い場合 (10, 50 ppb) では $-0.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近に錯体由来のブロードな還元波が観測されている。この電位は Figure 5-3 における NO ガスを反応させた際の **Co@IL1/Au** の還元波が観測される電位に非常に近いものである。従って、NO ガスを **Co@IL1/Au** に反応させた際には電極表面の錯体の一部が NO と反応しておらず、 $-0.65\text{ V vs. Ag/AgCl}$ よりも正電位側に錯体の還元波が観測されたと考えられる。実際に、気体-固体界面は液体-固体界面よりも反応が起こりにくいと考えられ、このような結果に至ったと考えられる。

最後に、**Co@IL1/Au** を NO センサー材料として考えたときの水溶液中の NO 濃度に対する感度を簡易的に評価した。この評価にあたって、還元波の変化が最も大きく見られた $-0.65\text{ V vs. Ag/AgCl}$ における錯体の還元電流の増加量に着目した。Figure 5-4(b) はその還元電流と NO 濃度の関係をプロットしたものである。興味深いことに、NO 濃度が 160 ppb までの範囲において両者の関係は非常に良い直線的な比例関係を示した。さらに、その直線の傾きから **Co@IL1/Au** の水溶液中における NO 濃度に対する感度を求めたところ、 40 nA/ppb となった。従って、非常に狭く、低 NO 濃度範囲のみ (0 ~ 160 ppb) ではあるが **Co@IL1/Au** は水溶液中の NO を電気化学的に 40 nA/ppb の感度で検出できる材料となりうる可能性を示した。近年の研究によれば、医療分野や環境汚染対策を視野に入れた NO センサー材料が目標としている NO 濃度の検出範囲は ppt (parts per trillion) ~ ppb であり²⁾、本テーマにおいても、**Co@IL1/Au** の更なる改良によってより実用的な NO センサー材料の開発が可能であると考えられる。

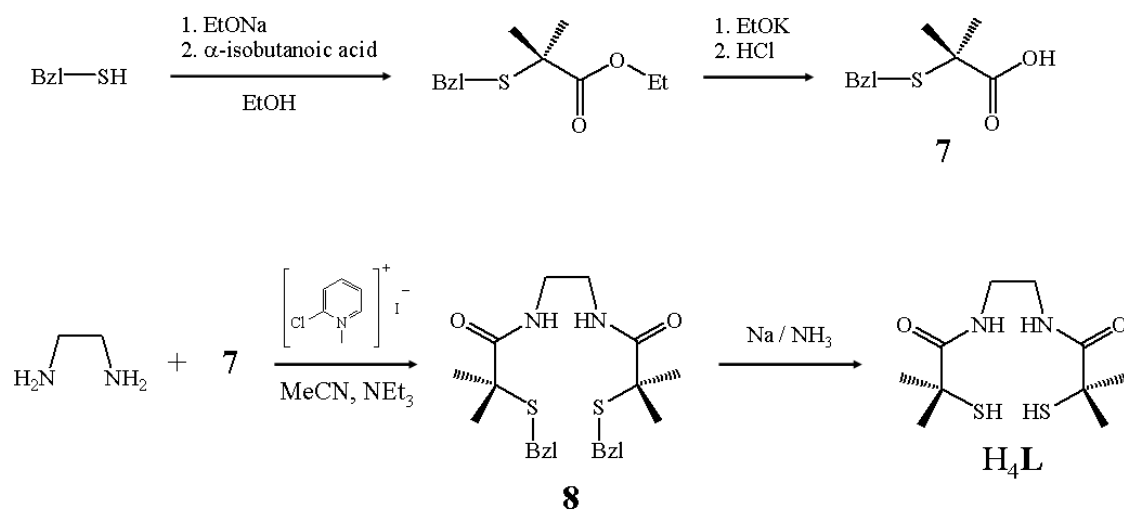
5.4 結論

本章では **IL1/Au** 上へ選択的な NO 捕捉能を有する **Co** 錯体を導入した。**IL1/Au** 上へ錯体が導入されたことは **Co@IL1/Au** の IR-RAS 測定により **Co** 錯体に特徴的なアミド C=O 伸縮振動を観測すること及び、**Co@IL1/Au** を作用極として水溶液中で CV 測定を行い **Co** 錯体に由来する酸化還元波を観測することによって確認した。5.3.1 における N2S2 型 **Co** 錯体 (**Co** 及び **Co'**) のキャラクタライズを通して行った各測定に対する考察より、**Co** 錯体は **IL1/Au** のイオン液体層の中に固定化されていることが示唆された。また、水溶液中では **Co@IL1/Au** における **Co** 錯体の置かれている雰囲気の水溶液中に近いことも明らかとなった。第 3 章において、水溶液中では **IL1/Au** 表面にある程度水分子が存在していることが明らかとなっており、その結果とも非常に良い整合性が取れている。

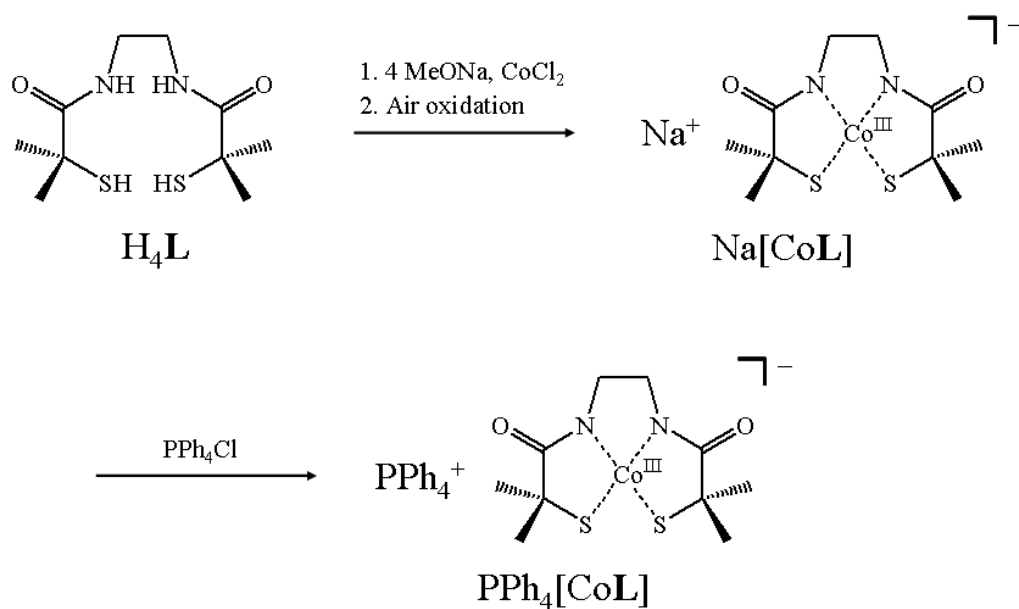
さらに、作製した **Co@IL1/Au** は NO 分子を分光学的、電気化学的に検出できることが明らかとなった。**Co@IL1/Au** の IR-RAS 測定では、NO ガスと反応させた後の **Co@IL1/Au** において、 1658 cm^{-1} に $\nu(\text{NO})$ に帰属される吸収を観測し、**Co** 錯体が NO 分子を NO^- に近い状態で捕捉していることが明らかとなった。また、**Co@IL1/Au** を作用極とした電気化学測定では、電極を NO と反応させることで **Co** 錯体に由来する酸化還元波が負電位側へシフトするといった挙動が観測された。**Co@IL1/Au** におけるこれらの分光学的、電気化学的な特性は、**Co** 錯体が均一系において有するものであり、**IL1/Au** 表面に固定化された後でも、同様の性質が維持されていることが示唆された。この性質を利用し、**Co@IL1/Au** を作用極とし電解質溶液中の NO 濃度を変化させながら電気化学測定を行ったところ、NO 濃度に応じたボルタモグラムの変化を示した。この電気化学的な応答を利用することで、**Co@IL1/Au** が 0 ~ 160 ppb という非常に低い NO 濃度範囲において NO を定量的に検出できる可能性を示すことができた。この特性を利用することで **Co@IL1/Au** を NO センサー材料として応用することができると期待している。

参考文献

- 16) (a) Z. Zhang, T. Suwabe, M. Ishikawa, Y. Funahashi, T. Inomata, T. Ozawa and H. Masuda, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4470; (b) T. Ozawa, T. Yano, Z. Zizeng, T. Inomata, Y. Funahashi and H. Masuda, *ECS Trans.*, 2008, **16**, 545; (c) 矢野卓真 名古屋工業大学 博士論文, **2008**.
- 17) (a) G. C. Jensen, Z. Zheng and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 10057; (b) Y. M. Liu, C. Punckt, M. A. Pope, A. Gelperin and I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 12624; (c) W. Li, X. Geng, Y. Guo, J. Rong, Y. Gong, L. Wu, X. Zhang, P. Li, J. Xu, G. Cheng, M. Sun and L. Liu, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6955; (d) W. Cha, Y.-C. Tung, M. E. Meyerhoff and S. Takayama, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3300; (e) J. H. Shin, B. J. Privett, J. M. Kita, R. M. Wightman and M. H. Schoenfish, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6850; (f) J. H. Shin, S. W. Weinman and M. H. Schoenfish, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 3494.
- 18) T. Kitagawa, T. Yano, T. Inomata, T. Ozawa and Hideki Masuda, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, DOI:10.1246/cl.151199.
- 19) (a) W. Huang, J. Jia, J. Cummings, M. Nelson, G. Schneider and Y. Lindqvist, *Structure*, 1997, **5**, 691; (b) S. Nagashima, M. Nakasako, N. Dohmae, M. Tsujimura, K. Takio, M. Odaka, M. Yohda, N. Kamiya and I. Endo, *Nature Structural Biology*, 1998, **5**, 347; (c) A. Miyanaga, S. Fushinobu, K. Ito and T. Wakagi, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2001, **288**, 1169.
- 20) U. Mayer, V. Gutmann and W. Gerger, *Monatshefte für Chemie*, 1975, **106**, 1235.
- 21) I. G. Zacharia and W. M. Deen, *Annals of Biomedical Engineering*, 2005, **33**, 214.
- 22) R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1017.
- 23) Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 11058.
- 24) (a) A. G. Tennyson, S. Dhar and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15087; (b) S. Chatel, M. Rat, S. Dijols, P. Leduc, J. P. Tuchagues, D. Mansuy and I. Artaud, *J. Inorg. Biochem.*, 2000, **80**, 239; (c) T. Chafik, A. M. Efstathiou and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7968; (d) J. S. Stamler, D. J. Singel and J. Loscalzo, *Science*, 1992, **258**, 1898; (e) B. B. Wayland and L. W. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6037; (f) J. A. McCleverty, N. M. Atherton, J. Locke, E. J. Wharton and C. J. Winscom, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6082.



Scheme 5-1. Preparation of H_4L .



Scheme 5-2. Preparation of N_2S_2 type Co complexes.

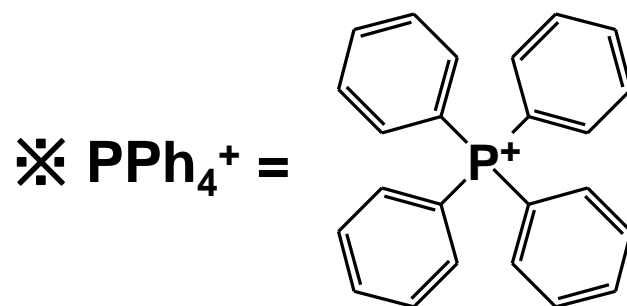
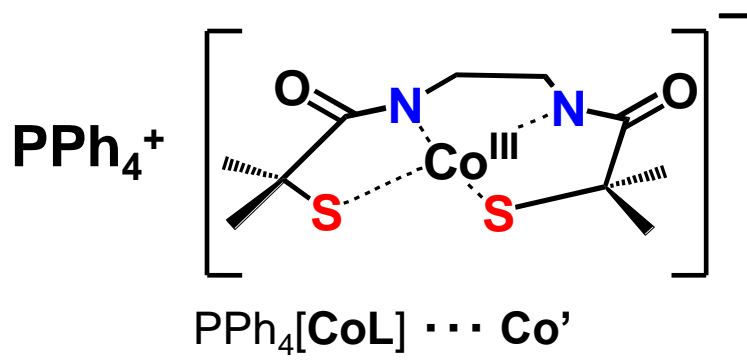
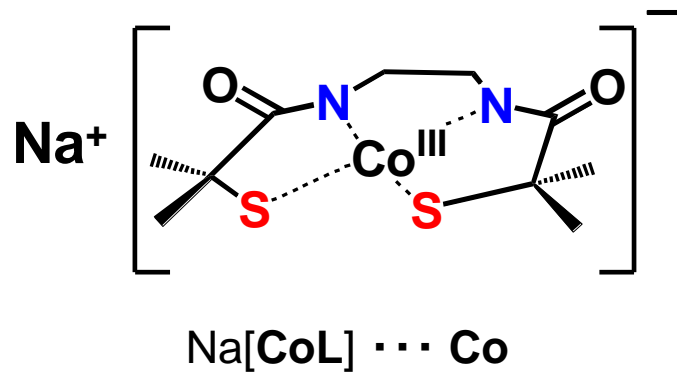
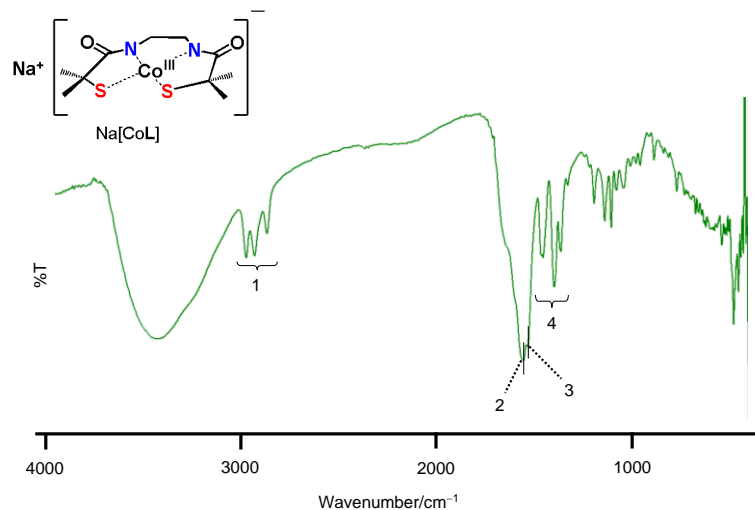
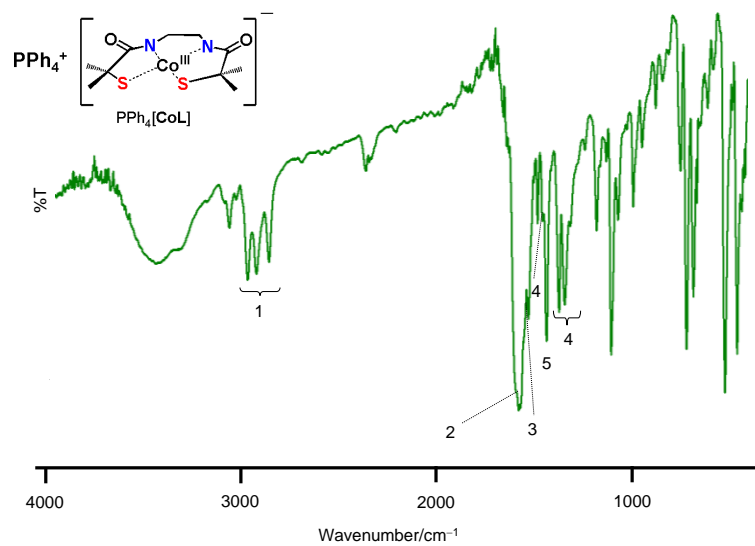


Figure 5-5. Schematic structures of Co(III) complexes with N_2S_2 type ligand, **Co** and **Co'**.



	wavenumber/cm ⁻¹	vibration mode
1	2965, 2923, 2860	$\nu(\text{C-H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2	1551	amide I $\nu(\text{C=O})$
3	1526	amide II $\nu(\text{C-N})$
4	1458, 1449, 1392, 1357	$\delta(\text{C-H})$

Figure 5-6. FT-IR spectrum of Co .



	wavenumber/cm ⁻¹	vibration mode
1	2962, 2918, 2853	$\nu(\text{C-H})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2	1580	amide I $\nu(\text{C=O})$
3	1529	amide II $\nu(\text{C-N})$
4	1457, 1453, 1373, 1344	$\delta(\text{C-H})$
5	1436	$\nu(\text{P-C})$

Figure 5-7. FT-IR spectrum of Co'.

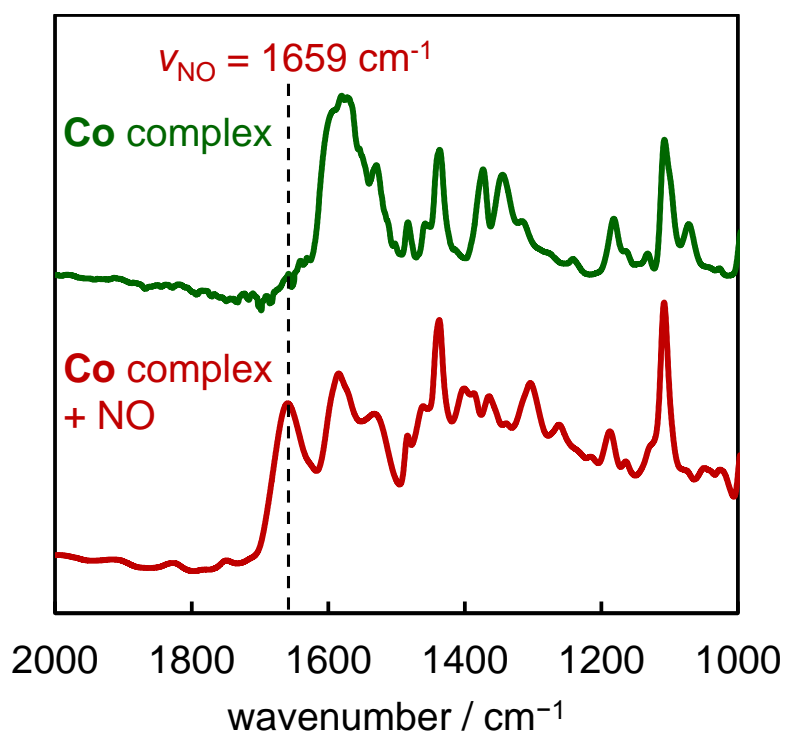


Figure 5-8. FT-IR spectra of the Co' complex before and after the reaction with NO gas (KBr method) (green line and red line, respectively).

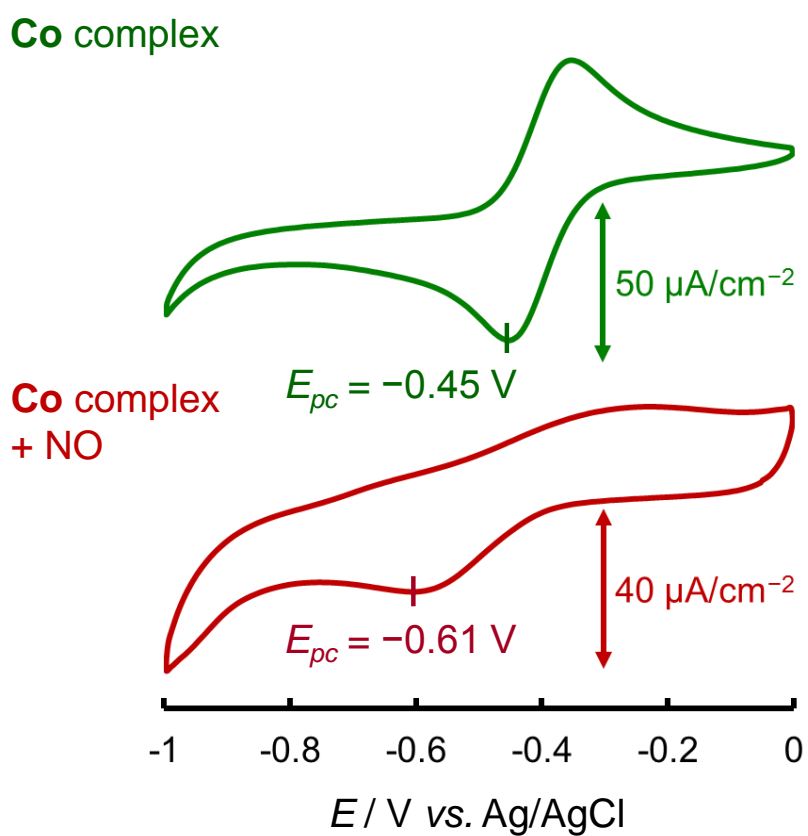
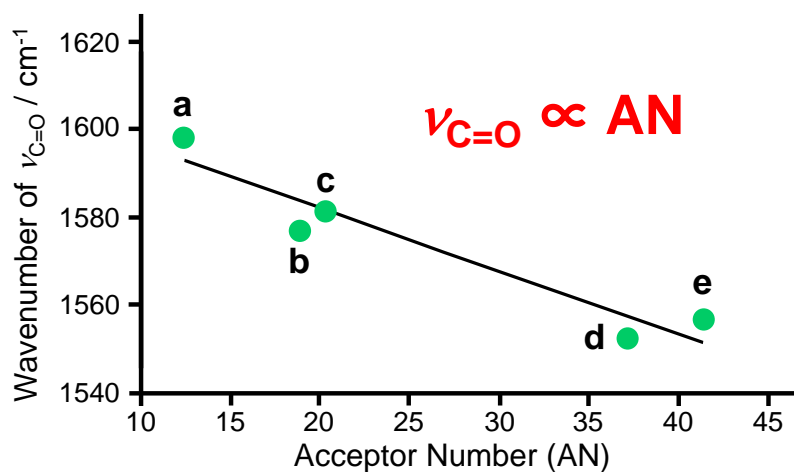
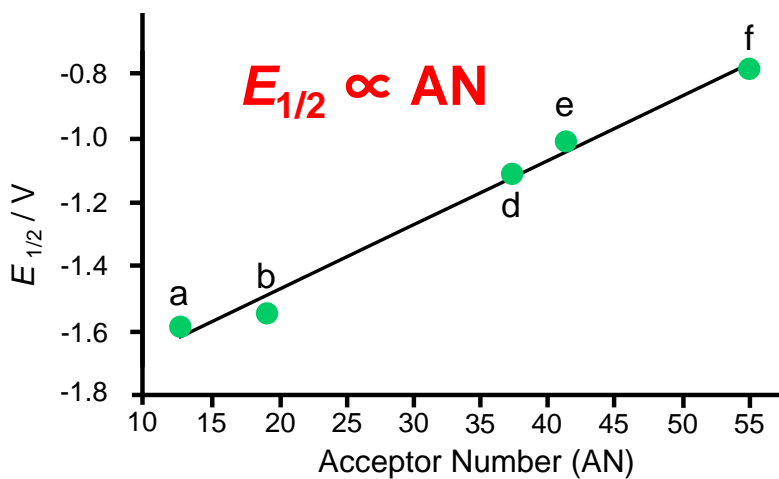


Figure 5-9. Cyclic voltammograms of the Co complex in 0.1 M NaClO_4 aq. before and after the reaction with NO gas, green line and red line, respectively (scan rate = $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$).



	a	b	c	d	e
solvent	acetone	MeCN	CH ₂ Cl ₂	EtOH	MeOH
AN	12.5	18.9	20.4	37.1	41.3
$\nu_{C=O} / \text{cm}^{-1}$	1599	1577	1581	1553	1557

Figure 5-10. The relationship between $\nu_{C=O}$ of [CoL] and acceptor numbers (ANs) of solvents.



	a	b	d	e	f
solvent	acetone	MeCN	EtOH	MeOH	H ₂ O
AN	12.5	18.9	37.1	41.3	54.8
$E_{1/2} / \text{V}$	-1.60	-1.54	-1.12	-1.02	-0.79

Figure 5-11. The relationship between $E_{1/2}$ of [CoL] and ANs of solvents.

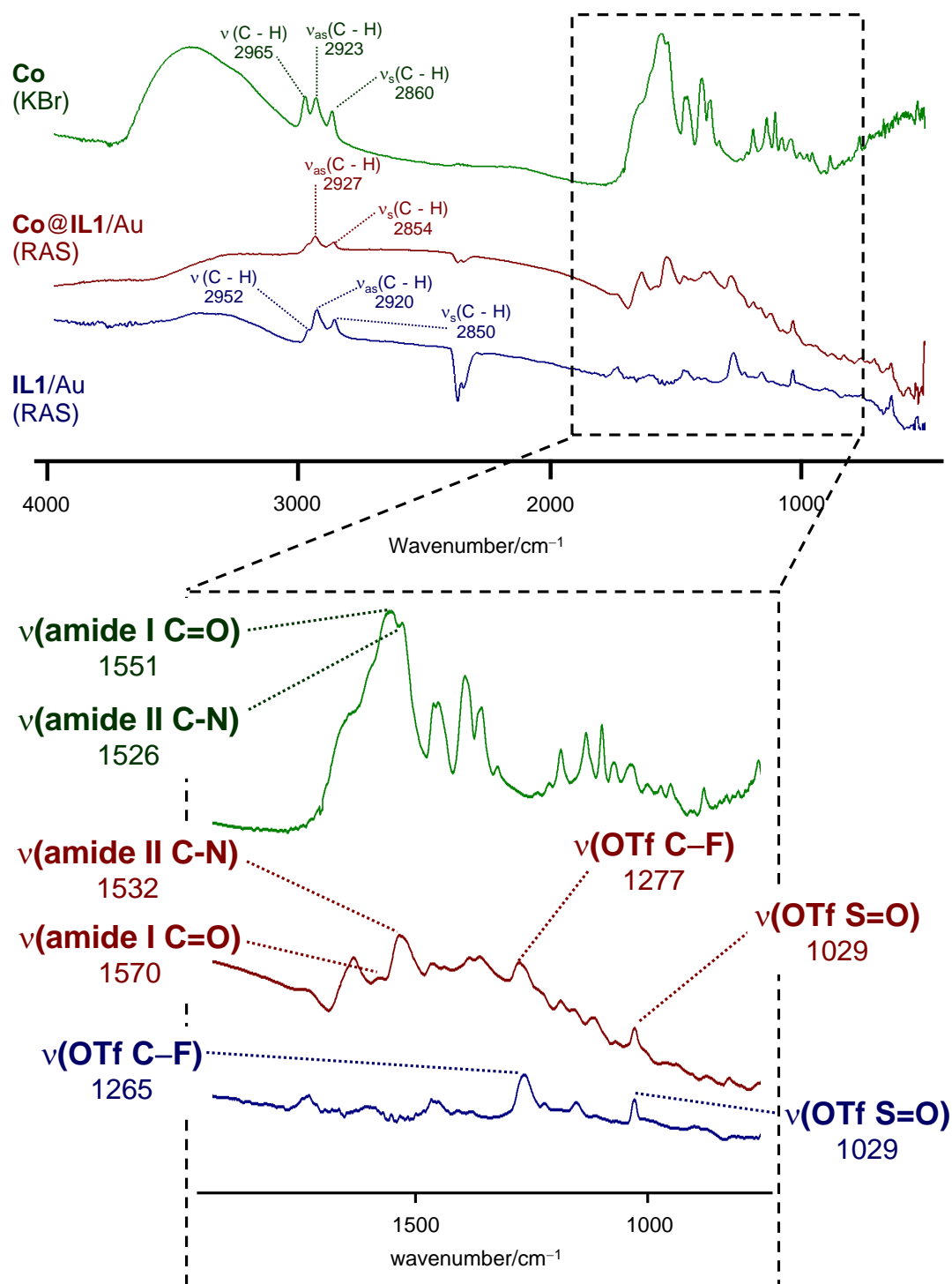
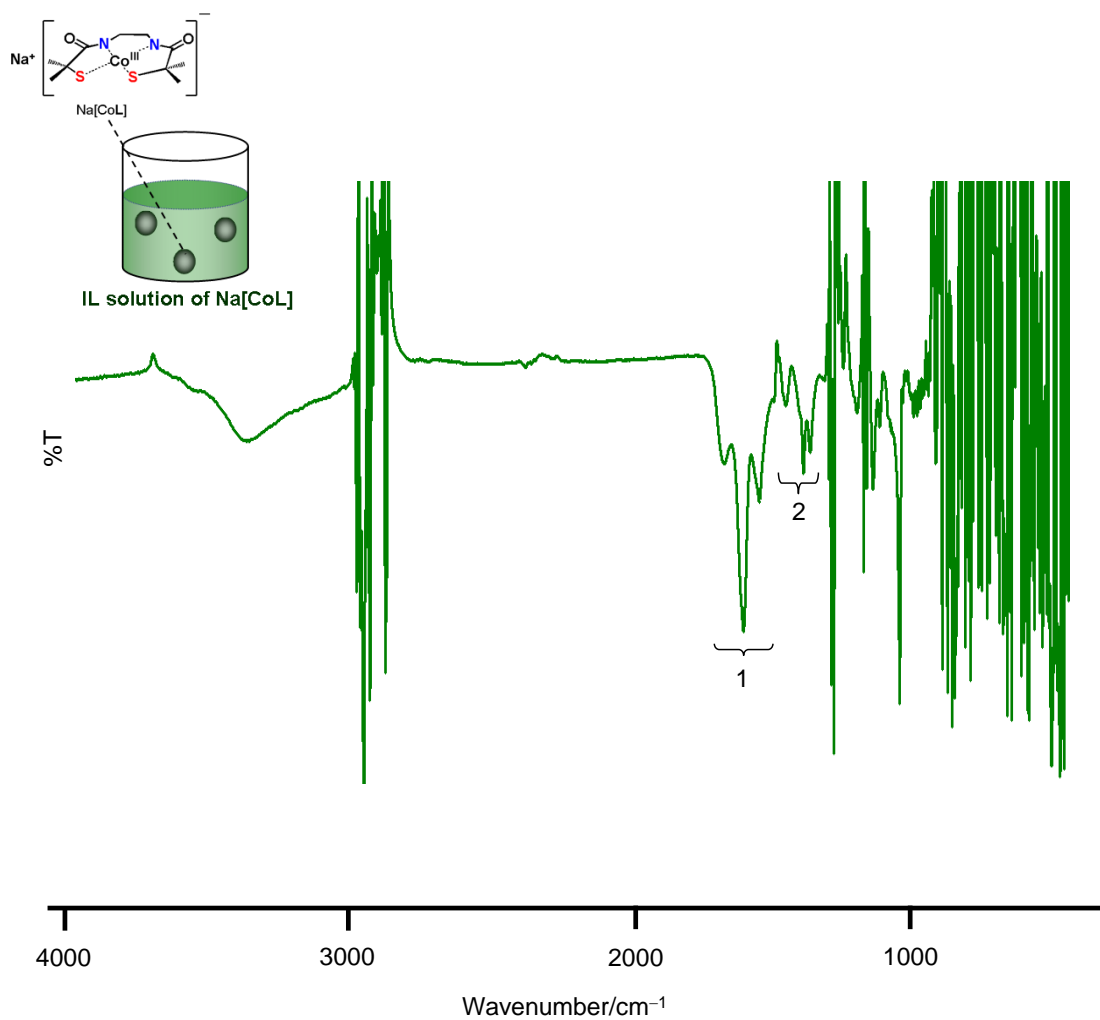


Figure 5-12. FT-IR spectra of Co (green), Co@IL1/Au (red) and IL1/Au (blue).



	wavenumber/cm ⁻¹	vibration mode
1	1654, 1585, 1529	amide $\nu(\text{C}=\text{O})$
2	1435, 1373, 1349	$\delta(\text{C}-\text{H})$

Figure 5-13. FT-IR spectrum of Co in ionic liquid 2 by the liquid film technique.

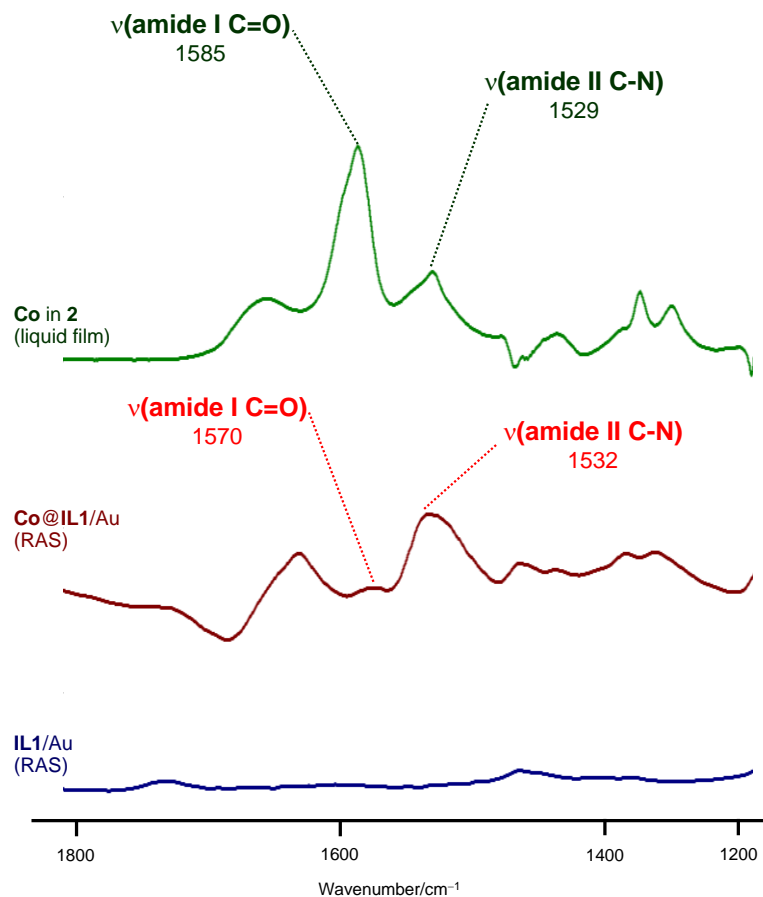


Figure 5-14. FT-IR spectra of Co in ionic liquid 2 (green), Co@IL1/Au (red) and IL1/Au (blue) in the range of 1200 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} .

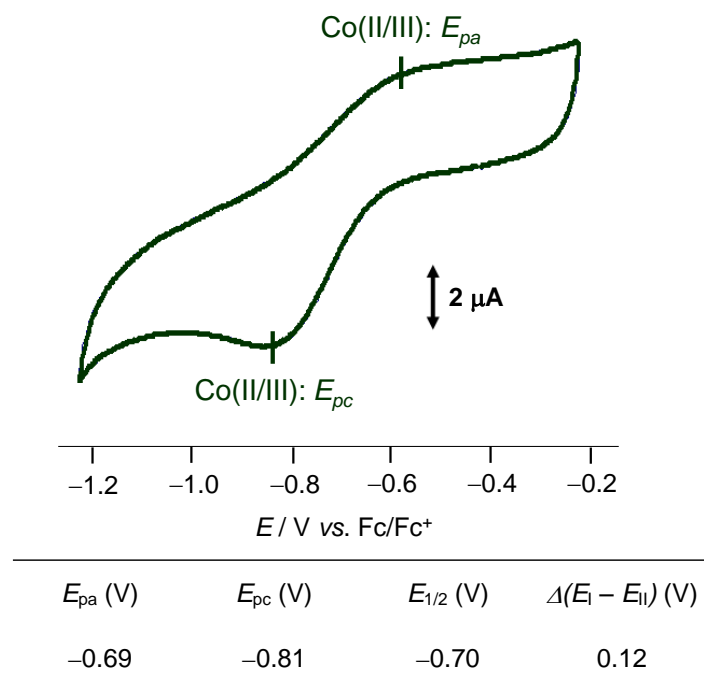
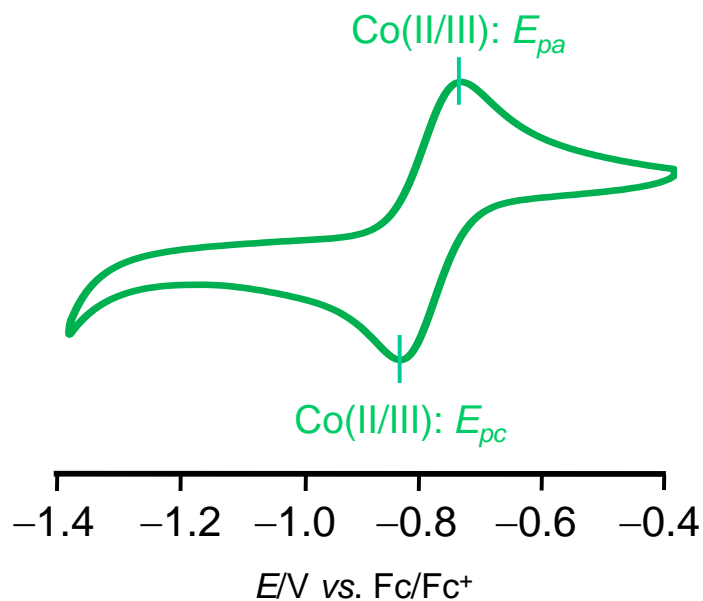


Figure 5-15. Cyclic voltammogram of Co@IL1/Au in 0.1M NaClO_4 aq. C.E. : Pt, R.E. : Ag/AgCl, Electrolyte : 0.1M NaClO_4 aq., Scan rate : 0.1 V s^{-1} , The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc⁺ was measured in MeCN with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ was found to be 425 mV vs. Ag/AgCl.



E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$\Delta(E_i - E_{ii})$ (V)
-0.73	-0.86	-0.80	0.125

Figure 5-16. Cyclic voltammogram of **Co** in 0.1 M NaClO₄ aq. W.E. : GC, C.E. : Pt, R.E. : Ag/AgCl, Electrolyte : 0.1M NaClO₄aq., Scan rate : 0.1 V s⁻¹, The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc⁺ was measured in MeCN with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s⁻¹). The $E_{1/2}$ was found to be at 425 mV vs. Ag/AgCl.

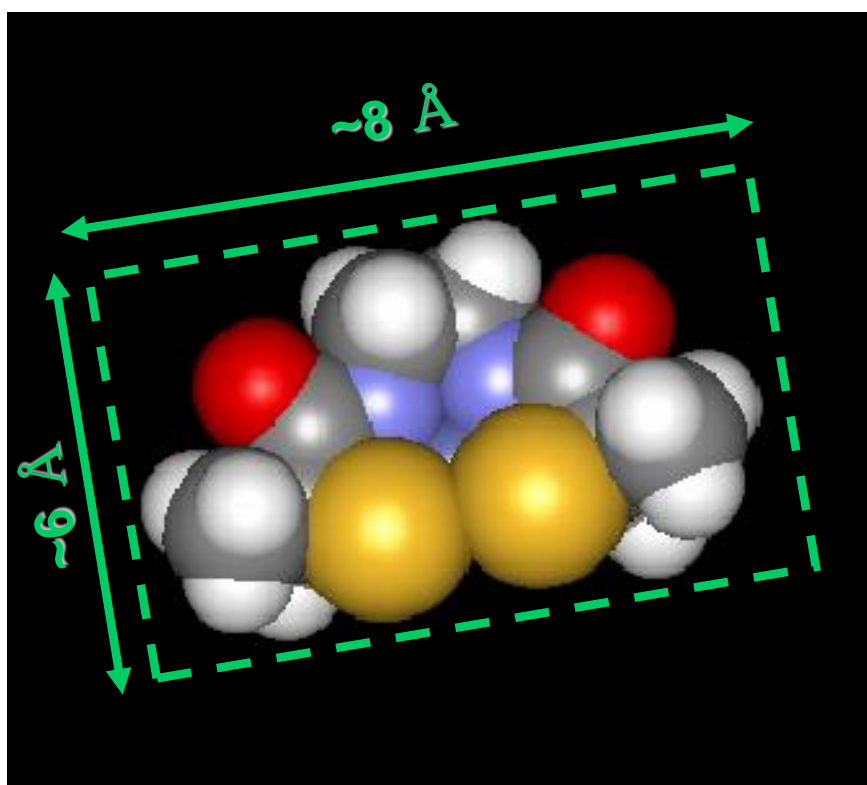


Figure 5-17. CPK model of [CoL]⁻²⁻.

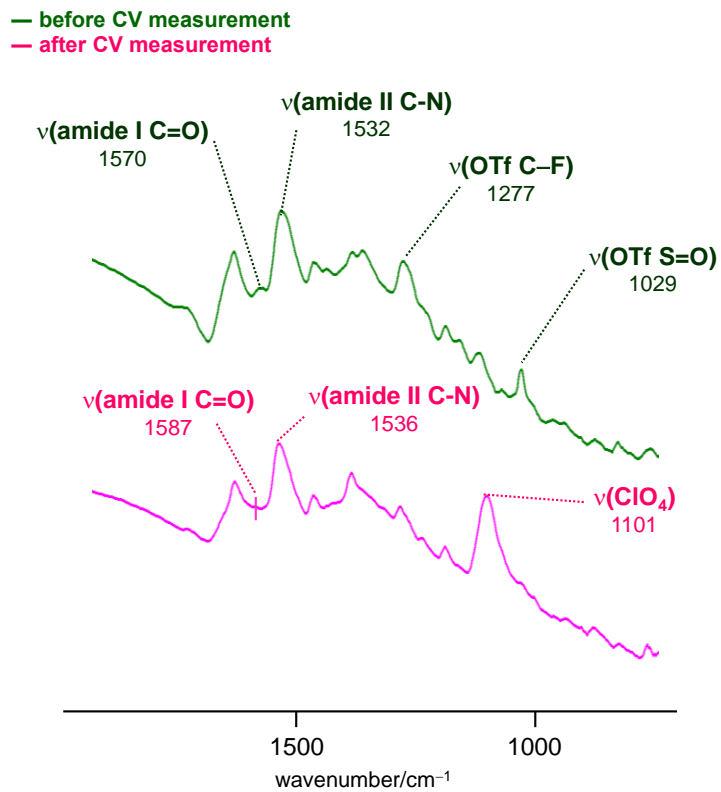
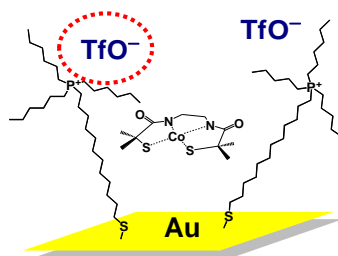


Figure 5-18. FT-IR spectra of Co@IL1/Au before (green) and after CV measurement (pink).

before CV measurement



in 0.1 M NaClO₄ aq.

after CV measurement

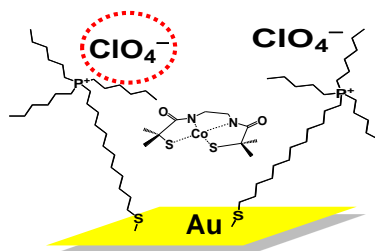


Figure 5-19. Anion exchange of IL1/Au during CV measurement.

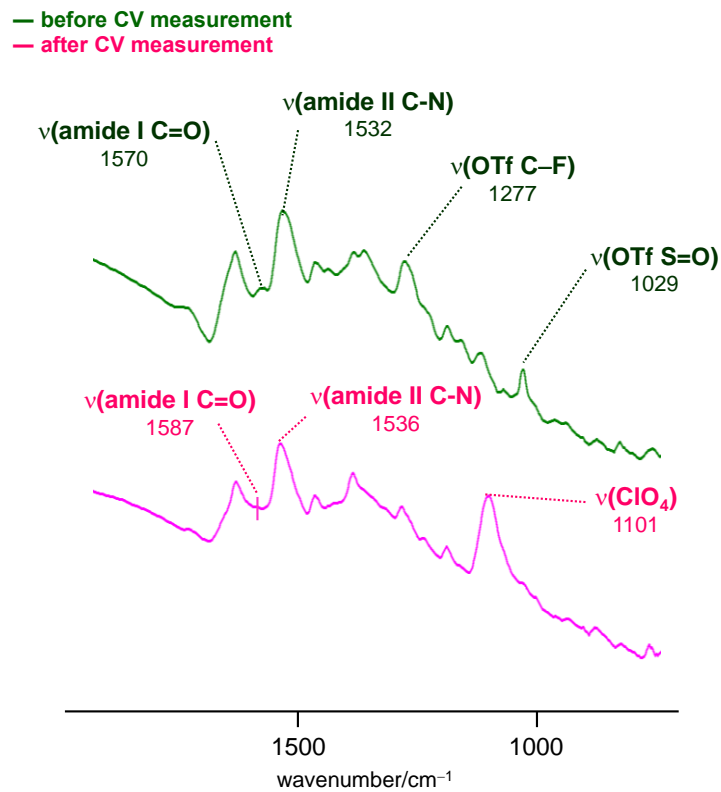
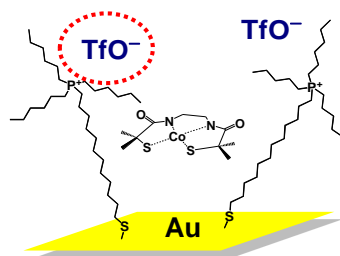


Figure 5-18. FT-IR spectra of Co@IL1/Au before (green) and after CV measurement (pink).

before CV measurement



in 0.1 M NaClO₄ aq.

after CV measurement

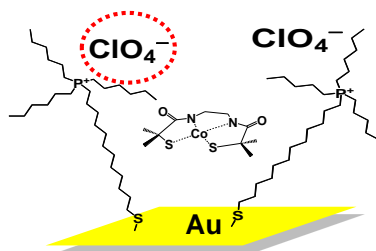
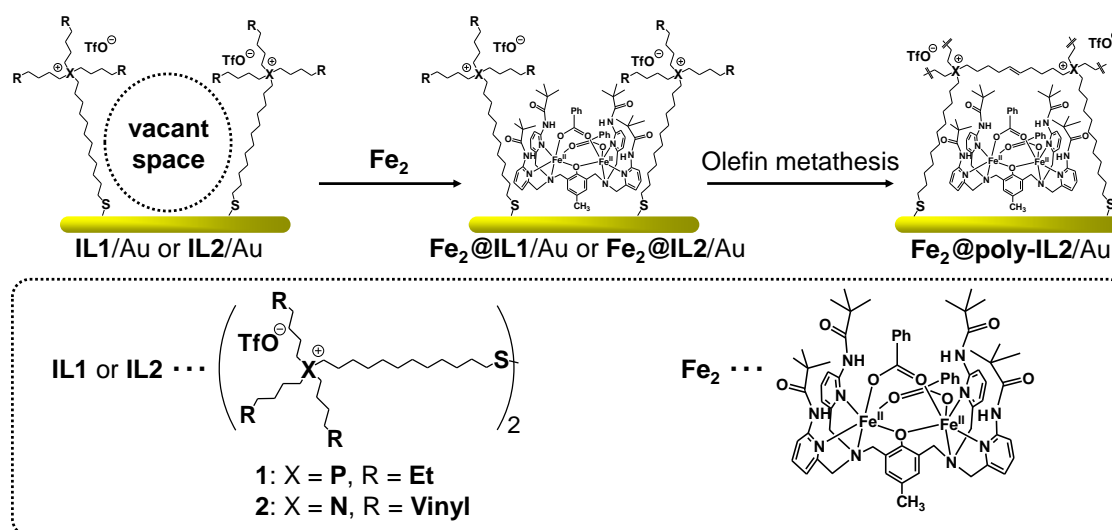


Figure 5-19. Anion exchange of IL1/Au during CV measurement.

第6章：イオン液体を利用した酸素捕捉能を有する非ヘム型鉄二核錯体修飾電極の構築とその酸素活性化能の評価

6.1 緒言

本研究室では、これまでに酸素捕捉能を有する鉄二核錯体に関する研究が行われてきた (Figure 6-9)。その中でも、近年こうした鉄二核錯体を自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer; SAM) としてAu 電極上へ修飾することで、室温・水中において酸素を可逆的に吸脱着することが可能となり、電気化学的に酸素を還元することに成功している (Figure 6-10, 11)¹⁾。しかし、この直接電極上に鉄二核錯体を修飾した電極では鉄二核錯体自身の酸化還元電位が均一系に比べて大きく負側へシフトする挙動が観測された。更に、その酸化還元電位では酸素の四電子還元を利用したデバイス、特に、燃料電池のカソード材料として用いる際に十分な起電力が得られないことが予測された。こうした酸化還元電位のシフトは電極修飾のために鉄二核錯体に置換基を導入したことや電極界面という特殊な環境に分子が修飾されたことに起因すると考えられる。このような結果を受けて、本章では、常温で液体であるイオン液体を電極上に修飾し、電極上に均一系に近い環境を与える反応場の構築を目的とした。イオン液体層へ目的の鉄二核錯体を導入することにより、鉄二核錯体に新たに置換基を導入することなく、また本来の性質を変化させることなく電極上へ安定に固定化することを目指した。これにより、錯体の酸素捕捉能は無論のこと、その酸化還元電位をも均一系に近い状態に維持することができ、酸素の還元電位の負電位側へのシフトを緩和することができると考えた。



Scheme 6-1. Schematic view of the ionic liquids containing a disulphide group, **IL1** and **IL2**. These ionic liquids can be constructed on Au electrode surfaces using self-assembled monolayer method to give **IL1/Au** and **IL2/Au**. Both electrodes can entrap an external metal complex in its IL monolayer, **Fe₂@IL1/Au** and **Fe₂@IL2/Au**. **IL2** monolayer can be polymerized by olefin metathesis reaction and encapsulate the entrapped metal complex in order to prevent from its decomposition and not to release it outside of IL monolayer, **Fe₂@poly-IL2/Au**.

本章では実際にイオン液体修飾電極上に酸素捕捉能を有する鉄二核錯体を固定化し、そのキャラクタライズを行った (Scheme 6-1)。また、その酸素との反応性に関しては、過去にSAMによる錯体修飾を行った研究と比較検討した。さらに、電極表面で架橋可能なイオン液体 (**IL2**) による錯体の閉じ込め効果が酸素還元反応に及ぼす影響についても検討し、架橋することのできないイオン液体 (**IL1**) を利用し錯体を固定した場合と比較することで両者の酸素還元能を評価した。

6.2 実験

6.2.1 薬品等

Au 電極の作製における Au wire は田中貴金属の純度 99.999 % のものを用いた。また、修飾に用いたイオン液体は第 2 章で合成した **IL1** もしくは **IL2** を用い、溶媒は関東化学及び、日本アルコール販売株式会社のを精製操作なしにそのまま用いた。ミリ Q 水は、東京理科機械の蒸留水製造装置スチルエース SA-2100E 型で一度イオン交換及び蒸留したものを Millipore Milli-Q biocel A を通すことにより得たものを用いた。さらに、CV に用いた試薬は和光純薬より一級以上のものを購入し、特に精製操作なしにそのまま用いた。

6.2.2 測定機器

6.2.2.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR スペクトル)

測定装置は、Varian Gemini 2000 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの内部基準物質として、テトラメチルシラン(TMS)を用いた。内径 5 mm のサンプルチューブ内に濃度が約 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を 16 回に設定し、 $\delta = -5 \sim 15$ ppm の領域で行った。

6.2.2.2 赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)

6.2.2.2.1 KBr 錠剤法

測定装置は、日本分光製 Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 を使用した。分解能は 1 cm^{-1} 、積算回数は 64 回に設定し、測定領域は波数 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ において行った。測定試料は円筒型金属製のセルを使用し、メノウ乳鉢上で KBr に対して約 1.5 ~ 2.0 wt% になるように混合粉碎した後、Jasco MP-1 Mini Press で加圧し薄膜としたものを使用した。

6.2.2.2.2 赤外反射吸収分光スペクトル (IR (RAS)スペクトル)

測定装置は、日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4200 及び RAS PRO410-H を使用した。分解能は 2 cm^{-1} 、積算回数は 512 回に設定し、測定領域は波数 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ において行った。尚、サンプルに対するバックグラウンドには水素炎で anneal 処理した金基板を用いた。

6.2.2.3 紫外可視吸収スペクトル(UV-vis スペクトル)

測定装置は、JascoV-570 紫外可視吸収分光光度計を使用し、波長領域は 340~900 nm について測定した。セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用し、サンプル濃度は 0.1 mM に調製した。温度は UNISOKU 社製の USP-203-A で制御し、-30°C~室温の範囲で測定した。

6.2.2.4 エレクトロスプレーイオン化法-時間飛行型-質量スペクトル (ESI-TOF MS スペクトル)

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型)を使用した。測定試料の濃度は約 10 μ M に調整し、マイクロシリンジを用いて 600 μ l/h の速度で試料溶液を噴霧させた。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.4.1 を用いて処理した。

6.2.2.5 X 線結晶構造解析

回折データの測定には一辺が 0.1~0.3 mm の大きさの単結晶を用い、ガラスファイバー上に結晶をグリースで固定し、-100°C で測定した。格子定数は、 $6^\circ < 2\theta < 55^\circ$ の範囲内の適当な強度の回折点を用いて、最小二乗法により精密化を行った。強度測定にはリガク社製 Mercury-CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置を用い、グラフィットで単色化した Mo K_α 線を X 線源とし、50 kV, 200 mA により行った。強度が減衰する場合には decay correction による強度補正を行った。全反射データに対し Lorentz 因子および偏光因子の補正を加えた後、 $I \geq 2.00\sigma(I)$ の独立な反射を用いて解析を行った。構造は直接法により解析し、差フーリエ合成で得られなかった水素原子の座標は、結晶水以外のものについては計算から求めた。非水素原子には異方性温度因子を適用し、更に異常分散による補正、および吸収補正を実行し、完全マトリックス最小二乗法で精密化した。最小にした関数は、 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ である。原子散乱因子および異常分散効果は International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV に記載の値を用いた。構造解析、精密化は Crystal Structure 構造解析プログラムにより行い、計算は、windows 2000 をオペレーティングシステムで作動する市販のパーソナルコンピューターにて行った。

6.2.2.6 鉄二核錯体のサイクリックボルタンメトリー

測定装置は、ALS 社製の ALS / CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 600A を使用した。測定は三電極系で行い、作用極にはグラッシーカーボン、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。また、グラッシーカーボン電極は、0.05 μ m 研磨用アルミナとアルミナ研磨用パットを用いて十分研磨して用いた。測定には 0.1 M TBAP ジクロロメタン溶液を用いた。さらに、測定は鉄二核錯体の安定性を考慮しグローブボックス内 (Ar 雰囲気下) で行った。

6.2.2.7 鉄二核錯体修飾 Au 電極のサイクリックボルタンメトリー

測定装置は、北斗電工株式会社製の電気化学測定システム HZ-5000 を使用した。測定は三電極系で行い、作用極には実験によって得られたイオン液体修飾金基板、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用した。測定前に約 15 分間の Ar バブリングを行うことで溶存酸素を除去した。測定には 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いた。また、酸素雰囲気下で測定を行う際には約 15 分間の O₂ バブリングを行うことで溶液を酸素飽和状態とした。

6.2.2.8 回転リング-ディスク電極 (RRDE) を用いた電気化学測定

回転リング-ディスク電極は、ディスク電極が半径 2.5 mm の Au で、リング電極が内径 2.7 mm、外径 4.0 mm の Pt で作られたものを使用した。測定装置は、北斗電工社製 HZ-5000 automatic polarization system、回転電極装置 HR-301 を使用した。イオン液体および鉄複核錯体の修飾や olefin metathesis 反応については、蒸着 Au 電極への修飾と同様に行った。ディスク電極に合成したイオン液体及び鉄錯体を修飾したもの、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) を使用した。測定前に約 30 分間 Ar バブリングすることで溶存酸素を除去した。測定は、0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いて行った。

6.2.2.9 RRDE の特徴²⁾

電解質溶液の酸化体 (Ox) がディスク電極上で還元され (Ox + ne⁻ → Red), その逆反応 (Red → Ox + ne⁻) がリング電極上で進行するとき、ディスク電極上の生成物 Red は対流によって迅速にリング電極まで到達するが、すべての Red が面積の小さいリング電極にまで到達するわけではなく、溶液中に逃げるものもかなりの割合で存在する。そのため Red の到達する割合 (捕捉率) を求めることが必要である。捕捉率 (N) は、以下の式のように定義される。

$$N = |i_R / i_D| \quad (\text{eq. 6-1})$$

[i_R; リング電流値、i_D; ディスク電流値]

6.2.2.10 捕捉率(N)の理論値

捕捉率(N)は、回転速度(ω)によらず一定であり、RRDE の形状によってのみ決まる定数であるので、以下の式を用いて捕捉率の理論値を算出した (N = 0.440)。

$$N = 1 - F(\alpha / \beta) + \beta^{2/3} (1 - F(\alpha)) - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \{1 - F((\alpha / \beta)(1 + \alpha + \beta))\} \quad (\text{eq. 6-2})$$

$$\text{ここで } \alpha = (r_2 / r_1)^3 - 1, \beta = \{(r_3 / r_1)^3 - (r_2 / r_1)^3\}^{2/3},$$

$$F(x) = \{3^{1/2} / (4\pi)\} \ln \{ (1 + x^{1/3})^3 / (1 + x) \} + \{3 / (2\pi)\} \arctan \{ (2x^{1/3} - 1) / 3^{1/2} \} + 1/4$$

[r₁; ディスク電極半径, r₂; リング電極内径, r₃; リング電極外径.]

6.2.2.11 捕捉率 (N) の実験値

実験による捕捉率を求めるために、次のことをおこなった。RRDE を 1 mM の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含む 0.1 M NaClO_4 水溶液に浸漬して一定速度 (100, 400, 900, 1600, 2500, 3600, 4900 rpm) で回転させながらディスク電位を掃引し、電流-電位曲線を記録した。リング電位は、0.5 V に設定し、ディスク電極上の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の還元反応で生成する $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ を拡散条件下で酸化できるようにした。得られたボルタモグラムから求めた i_R と i_D を式 (eq. 6-1) に代入することで各回転速度における捕捉率 (N) を求め、その平均値を実験的捕捉率 (N) とした。この実験で求められた実験的捕捉率は ($N = 0.433$) となり、6.2.2.10 で求めた理論値と近い値であった。

6.2.2.12 RRDE の洗浄³⁾

RRDE は、0.5 M KOH 水溶液中で 0 V ~ -1.3 V vs. Ag/AgCl まで電位を印加し電極表面の化学種を電気化学的に分解した後、ピランハ溶液(過酸化水素 : 濃硫酸 = 1 : 3)に 10 分程度浸漬させ、表面を化学的に研磨した後、ミリ Q 水中にて超音波洗浄を数回おこなった。

6.2.2.13 Au ディスク電極の表面積算出⁴⁾

RRDE の Au ディスク電極の表面積 (A) と roughness (ρ) は、0.1 M H_2SO_4 水溶液中での CV 測定を行い、酸化皮膜の還元反応時の電気量 (理論値 : $444 \mu\text{C cm}^{-2}$) から算出した ($A = 0.263 \text{ cm}^2$, $\rho = 1.34$)。

6.2.2.14 リング電極の設定電位

リング電極の設定電位を次のように決めた。作用極に白金リング電極、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3 M NaCl) をそれぞれ使用し、10 mM の過酸化水素を含む 0.1 M NaClO_4 水溶液中で 0.3 V ~ 1.2 V まで掃引し、過酸化水素が酸化される電位を求めた (1 V vs. Ag/AgCl)。

6.2.2.15 RRDE を利用した酸素還元能の評価

アルゴン雰囲気下、室温で、乾燥した酸素を飽和になるまで十分に吹き込み、一定速度で回転させながらディスク電位を 5 mV s^{-1} で掃引し、電流-電位曲線 (LSV) を記録した。また、白金リング電位は、6.2.2.14 より、1.0 V vs. Ag/AgCl に設定した。

6.2.3 Au 電極上に修飾するための錯体合成に用いる配位子 2,6-[Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol (TPPMP)の合成と同定

配位子 TPPMP は既報の合成法(Scheme 6-1 ~ 3)を基に合成した¹⁾。各段階の合成法は以下の通りである。

6.2.3.1 2-Methyl-6-pivalamidopyridine (MPP)¹⁾ … 14

2-Amino-6-methylpicoline (AMP) 60.07 g (0.56 mol) とトリエチルアミン 56.18 g (0.56 mol) をジクロロメタン 300 ml に溶解し、攪拌しながらピコリン酸クロリド 67.17 g (0.56 mol) のジクロロメタン溶液 100 ml を滴下した。反応の様子を TLC (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) により追跡し、原料のスポットが消失したことで反応終了を確認した。その後、反応に伴って析出した白色粉末を濾去し、ジクロロメタン溶液に対して抽出操作を行った。まず有機層を水で 3 回洗浄し、続いて 1N の塩酸、0.5N の炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して得られた粗結晶をジエチルエーテルに溶解させ、数日放置することにより析出した無色柱状結晶を濾過して集めることにより、目的物を得た。

Yield : 79.02 g (74.1 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-12): δ 1.32 (s, 9H, *t*-Bu), 2.45 (s, 3H, CH₂), 6.88 (d, 1H, py, J = 7.5 Hz), 7.57 (t, 1H, py, J = 7.8 Hz), 7.98 (br, 1H, NH), 8.05 (d, 1H, py, J = 8.1 Hz).

6.2.3.2 2-Bromomethyl-6-pivalamidopyridine (BPP)¹⁾ … 15

MPP 30.02 g (0.16 mol) を四塩化炭素 300 ml に溶解し、攪拌しながら *N*-bromosuccinimide (NBS) 9.51 g (5.3 x 10⁻² mol) と 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN) 0.26 g (1.6 x 10⁻³ mol) を加え、80 °C で還流を開始した。開始 2 時間後に NBS 9.53 g (5.3 x 10⁻² mol) と AIBN 0.26 g (1.6 x 10⁻³ mol) を追加し、次いで、NBS 4.76 g (2.7 x 10⁻² mol) と AIBN 0.17 g (1.0 x 10⁻³ mol) を 1 時間毎に 2 回加え、更に 1 時間還流した後、放冷し、濾過した四塩化炭素溶液に対して洗浄操作を行った。まず有機層を 0.5 N の炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して得られた褐色油状物をシリカゲルカラム (溶離液; ヘキサン : 酢酸エチル = 10 : 1) により精製し、目的物を含む褐色油状物 4.99 g を得た。

Yield : 4.99 g (12.1 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-13): δ 1.32 (s, 9H, *t*-Bu), 4.42 (s, 2H, BrCH₂), 7.13 (d, 1H, py, J = 7.4 Hz), 7.68 (t, 1H, py, J = 7.8 Hz), 8.04 (br, 1H, NH), 8.18 (d, 1H, py, J = 8.4 Hz).

6.2.3.3 2-Phthalimidomethyl-6-pivalamidopyridine (PPP)¹⁾ … 16

BPP 4.99 g (1.8×10^{-2} mol) を *N,N*-dimethylformamide (DMF) 25 ml に溶解し、攪拌しながら potassium phthalimide 3.43 g (1.9×10^{-2} mol) を加え 130 °C で 2 時間還流した。目的物の生成は TLC (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) により確認した。反応終了を BPP の TLC スポットが消失したことで確認した後、放冷し、濾過した。DMF 溶液に水 100 ml を加えて、クロロホルムで抽出操作を行った。まず目的物を有機層に抽出した後、有機物を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して得られる褐色粉末をクロロホルム 20 ml に溶解させ、ジエチルエーテル 40 ml を加えて冷蔵庫にて 24 時間放置することにより析出した褐色結晶を濾取した。

Yield : 2.52 g (40.7 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-14): δ 1.29 (s, 9H, *t*-Bu), 4.89 (s, 2H, CH₂), 6.99 (d, 1H, py, J = 7.2 Hz), 7.64 (t, 1H, py, J = 7.8 Hz), 7.75 (m, 2H, Ar), 7.89 (m 2H, Ar), 7.99 (br, 1H, NH), 8.13 (d, 1H, py, J = 8.1 Hz).

6.2.3.4 2-Aminomethyl-6-pivalamidopyridine (APP)¹⁾ … 17

PPP 2.52 g (7.5×10^{-3} mol) をエタノール 50 ml に完全に溶解させた後、攪拌しながら hydrazine hydrate 0.46 g (9.2×10^{-3} mol) を加え 80 °C で 4 時間還流した。目的物の生成は TLC (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) 及びニンヒドリン呈色反応により確認した。反応終了を PPP の TLC スポットが消失したことで確認した後、放冷し、濾過したエタノール溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮して得られた白色粉末にクロロホルム 30 ml を加えた。不溶性 phthalhydrazide を濾過により完全に除去し、クロロホルム溶液を減圧濃縮した後、数時間真空乾燥させることにより目的物として得た。

Yield : 1.37 g (88.4 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-15): δ 1.33 (s, 9H, *t*-Bu), 3.87 (s, 2H, CH₂), 6.99 (d, 1H, py, J = 7.2 Hz), 7.65 (t, 1H, py, J = 7.8 Hz), 7.99 (br, 1H, NH), 8.10 (d, 1H, py, J = 8.7 Hz).

6.2.3.5 2-Dibromomethyl-6-pivalamidopyridine (DBPP)¹⁾ … 18

MPP 10.00 g (5.0×10^{-2} mol) を四塩化炭素 100 ml に溶解し、攪拌しながら NBS 4.55 g (2.6×10^{-2} mol) と AIBN 1.00 g (6.0×10^{-3} mol) を加え 80 °C で還流した。2 時間後さらに NBS 8.92 g (5.0×10^{-2} mol) と AIBN 1.07 g (6.5×10^{-3} mol) を加え、その 2 時間後に NBS 4.52 g (2.5×10^{-2} mol) と AIBN 1.02 g (6.2×10^{-3} mol) を、そのさらに 2 時間後に AIBN 0.52 g (3.2×10^{-3} mol) を加え、その 1 時間後に NBS 3.60 g (2.0×10^{-2} mol) と AIBN 1.60 g (9.7×10^{-3} mol) を加えた。16 時間加熱還流後、放冷し、濾過した四塩化炭素溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮して得られた赤褐色油状物をメタノール 80 ml に

溶解し、そこに水酸化カリウム 6.76 g (0.12 mol) を水 20 ml に溶解させた溶液を加えて 3 時間攪拌した。TLC (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) にて BPP のスポットが消失し、それより下に新たなスポットが出現したことで反応終了を確認した。これを減圧濃縮して得られたものにジエチルエーテル 100 ml を加えて抽出操作を行った。まず、有機層を 6 N 塩酸により pH 1 ~ 2 にし、水層に不純物を抽出し、0.5 N の炭酸水素ナトリウム水溶液を塩基性になるまで加え、水層を取り除いた後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮することにより白色結晶を得た。これを数時間真空乾燥させることにより、白色結晶として目的物を得た。

Yield : 8.16 g (44.8 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-16): δ 1.34 (s, 9H, *t*-Bu), 6.49 (s, 1H, Br₂CH), 7.44 (d, 1H, py, J = 7.5 Hz), 7.76 (t, 1H, py, J = 8.1 Hz), 8.01 (br, 1H, NH), 8.21 (d, 1H, py, J = 8.4 Hz).

6.2.3.6 2-Carbaldehyde-6-pivalamidopyridine (CAPP)¹⁾ … 19

DBPP 4.0 g (1.1 x 10⁻² mol) をアセトン 40 ml に溶解し、そこに硝酸銀 5.83 g (3.4 x 10⁻² mol) を水 10 ml に溶解させたものを加え、室温・遮光条件下にして 13 時間攪拌した。目的物の生成を TLC (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) で確認した。ここで、飽和食塩水を 40 ml 加えさらに 30 分攪拌した。次いで、目的物の生成に伴い生じた不純物を濾過した後、アセトン溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、得られた黄色油状物にジクロロメタンを加えて抽出操作を行った。まず有機層を水で洗浄し、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮後、目的物を黄色油状物として得た。

Yield : 1.16 g (49.4 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-17): δ 1.36 (s, 9H, *t*-Bu), 7.68 (d, 1H, py, J = 7.2 Hz), 7.89 (t, 1H, py, J = 7.8 Hz), 8.18 (br, 1H, NH), 8.50 (d, 1H, py, J = 5.1 Hz), 9.92 (s, 1H, CHO).

6.2.3.7 Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)amine (BPA)¹⁾ … 20

CAPP 1.16 g (5.6 x 10⁻³ mol) をエタノール 50 ml に溶解し、そこに APP 1.17 g (5.6 x 10⁻³ mol) を加えて耐圧ビンに入れ、酸化白金 55 mg を触媒として、水素圧 3 atm、室温で接触水素化反応を行った。目的物の生成は TLC (展開溶媒; クロロホルム : メタノール = 7 : 1) 及びニンヒドリン呈色反応により確認した。溶液をセライトろ過して酸化白金を取り除いた後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮することにより黄色油状物を得た。これを一晩静置することで析出した白色固体をジエチルエーテルで洗浄した後分取した。さらに数時間減圧乾燥させることにより目的物として得た。

Yield : 1.2 g (53.9 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-18): δ 1.32 (s, 18H, *t*-Bu), 2.17 (br, 1H, NH), 3.86 (s, 4H, CH₂), 7.04 (d, 2H, py, J = 7.2 Hz), 7.66 (t, 2H, py, J = 7.8Hz), 8.00 (br, 2H, NH), 8.13 (d, 2H, py, J = 8.1 Hz).

6.2.3.8 2,6-Bis(chloromethyl)-*p*-cresol (BCC)¹⁾ … 21

2,6-Bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol 3.0 g (1.8 x 10⁻² mol)と少量(パスツールピペット 3 滴)のピリジンをジクロロメタン 15 ml に溶解させた溶液に、塩化チオニル 4.4 g (3.7 x 10⁻² mol)をジクロロメタン 15 ml に溶解させた溶液を室温で攪拌しながらゆっくり滴下し、滴下後 Ar 雰囲気下かつ 30 ~ 35 °C で攪拌を 1 日行った。その後、ジクロロメタンを真空ラインで留去させることで黄白色固体を得た。

Yield : 3.64 g (98.6 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-19): δ 2.27 (s, 3H, ArCH₃), 4.66 (s, 4H, ArCH₂Cl), 5.56 (br, 1H, Ar-OH), 7.08 (s, 2H, Ar).

6.2.3.9 2,6-[Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-Methylphenol (TPPMP)¹⁾ … 22

BCC 0.11 g (5.2 x 10⁻⁴ mol) を tetrahydrofuran (THF) 10 ml に溶解させ、Ar 雰囲気下、氷浴中で攪拌しながら、BPA 0.50 g (1.3 x 10⁻³ mol)、トリエチルアミン 0.13 g (1.26 x 10⁻³ mol) を THF 20 ml に溶解させた溶液をゆっくり滴下した。滴下後、氷浴を外し、TLC(展開溶媒: ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1) でモニターしながら、室温で 3 日間攪拌した。反応終了後、生成した塩を濾去し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮することにより黒茶色の油状物を得た。これをジクロロメタンに溶解させ抽出操作を行った。まず有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて数時間放置した。無水硫酸マグネシウムを濾去し、減圧濃縮することで黄色油状物を得た。これをシリカゲルカラム (溶離液、ヘキサン : 酢酸エチル= 1 : 1) により精製し、目的生成物として白色粉末を得た。

Yield : 0.543 g (90.8 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) (Figure 6-20): δ 1.31 (s, 36H, *t*-Bu), 2.25 (s, 3H, ArCH₃), 3.75 (s, 12H, CH₂), 7.04 (s, 2H, Ar), 7.17 (d, 2H, py, J = 7.2 Hz), 7.60 (t, 4H, py, J = 8.0 Hz), 8.07 (d, 4H, py, J = 8.0 Hz), 8.11 (br, 4H, NH).

IR (Figure 6-21) (KBr, cm⁻¹): 3437 ν(O-H), 3391 ν(N-H), 2963, 2932, 2825, 2871

ν (C-H), 1692 ν(C=O), 1599, 1578, 1479, 1453, 1402 ピリジン環骨格吸収帯, 1518 δ(amide II N-H), 1150 ν(amine C-N), 800 δ(amine N-H).

ESI-MS: m/z 927.4 [TPPMP + H]⁺.

6.2.4 TPPMP を用いた $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]\text{OTf}$ 錯体合成 … Fe_2

錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]\text{OTf}$ は既報の合成法 (Scheme 6-4) を基に合成した¹⁾。

Ar 雰囲気下、TPPMP (33 mg (5.0×10^{-5} mol)) を少量のメタノールに溶解させ、Fe (CF_3SO_3)₂ (25.2 mg (7.1×10^{-5} mol))、PhCOONa (10.2 mg (7.1×10^{-5} mol)) をメタノールに溶解させた溶液を添加した (非常に薄い黄色から濃い黄色に変化)。最後にこの溶液にトリエチルアミン (5 μl (3.6×10^{-5} mol)) を加え、2 時間放置した後、ガラスフィルターでろ過を行った。さらに 1 日放置した後、再度ガラスフィルターによるろ過を行い、溶媒をゆっくりと揮発させることにより黄色の板状結晶を得た。

Yield : 10.0 mg (19.4 %)

IR (Figure 6-22) (KBr, cm^{-1}): 3334 ν (N-H), 2971, 2934, 2909, 2874 ν (C-H), 1692 ν (C=O), 1603 ν_{as} (COO), 1400 ν_{s} (COO), 1273, 1224 ν (C-F), 1147 ν (amine C-N), 1032 (S=O), 804 δ (amine N-H), 719 δ (benzoate C-H).

ESI-MS: m/z 1279.1 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{tppap})(\text{PhCOO})_2]^+$.

6.2.5 イオン液体修飾 Au 電極の作製

6.2.5.1 **IL1** もしくは **IL2** の蒸着 Au 電極への修飾

各種イオン液体の修飾 Au 電極 (**IL1**/Au 及び **IL2**/Au) の作製は、第 3 章の 3.2.3.3 及び 3.2.3.4 と同様に行い 2 種類作製した。本項で作製した **IL1**/Au 及び **IL2**/Au は 6.2.6 項で鉄二核錯体を導入した後、IR-RAS 測定に用いた。

6.2.5.2 **IL1** もしくは **IL2** の RRDE の Au ディスク電極への修飾

2 章で合成した **IL1** もしくは **IL2** を RRDE の Au 電極上にパストツールピペットを用いて数滴滴下した。数日間静置させた後、Au 電極上の余剰のイオン液体をエタノール、クロロホルムの順でリンスし、1 時間ほど真空ラインを用いて乾燥させた (**IL1**/Au 及び **IL2**/Au)。本項で作製した **IL1**/Au 及び **IL2**/Au は 6.2.6 項で鉄二核錯体を導入した後、各種電気化学測定に用いた。

6.2.6 各種イオン液体修飾 Au 電極上への鉄二核錯体の導入

Ar 雰囲気下において 1 ~ 10 mM に調整した Fe_2 のメタノール溶液を 6.2.5 で作製した各種イオン液体修飾 Au 電極上に滴下し乾固させ、数日間放置しておくことによって Au 電極表面上への導入を行った。その後ジクロロメタン及びアセトンで電極を洗浄し、余剰の Fe_2 を洗い流した。さらに数時間真空乾燥させた。以降、 Fe_2 が修飾された各種イオン液体修飾電極を $\text{Fe}_2@$ **IL1**/Au もしくは $\text{Fe}_2@$ **IL2**/Au と表記する。

Fe₂@IL1/Au に関するデータ

IR (RAS) data (cm⁻¹): 2960, 2919, 2850 ν(aliphatic C-H), 1526 ν(amide II N-H), 1463, 1411 absorption band of pyridyl backbone, 1264 ν(C-F), 1109 ν(amine C-N), 1030 ν(S=O), 820 δ(amine N-H).

Fe₂@IL2/Au に関するデータ

IR (RAS, cm⁻¹): 3334 ν(N-H), 2920 ν_{as}(C-H), 2851 ν_s(C-H), 1694 ν(C=O), 1647 ν(C=C), 1413 (pyridyl backbone), 1271 ν(C-F), 1159 νSO₃⁻, 1042 ν(S=O), 956 (δC-H), 639 ν(C-S).

6.2.7 Fe₂@IL2/Au におけるイオン液体 (IL2) の架橋⁵⁾

6.2.6 で作製した **Fe₂@IL2/Au** を 2 mg の grubbs catalyst 2nd generation を 5 ml のジクロロメタンに溶解させた溶液に浸漬させ室温で数時間攪拌した。その後電極を取り出しジクロロメタンで洗浄した。以降作製した修飾電極を **Fe₂@poly-IL2/Au** と示す。

IR (RAS, cm⁻¹): 2916 ν_{as}(C-H), 2849 ν_s(C-H), 1453 (pyridyl backbone), 1260, 1189 ν(C-F), 1030 ν(S=O), 641 ν(C-S).

6.3 結果と考察

6.3.1 Fe₂ の同定

6.3.1.1 IR 測定による Fe₂ の同定

IR スペクトル (Figure 6-21, 22) では、TPPMP の 3437 cm⁻¹ の架橋基であるフェノールの O-H 伸縮振動が消失したことからフェノレートが鉄に配位していることが確認された。アミド基の C=O 伸縮振動は 1693 cm⁻¹ (TPPMP) から 1692 cm⁻¹ (**Fe₂**) へと大きなシフトが観測されなかったことから、アミド酸素は鉄に配位していないと考えられる。これに対してピバルアミド基の (N-H) 伸縮振動が 3391 cm⁻¹ から 3334 cm⁻¹ へと低波数側へシフトしたことから、アミドプロトンと架橋配位子の benzoate 酸素との間には水素結合が形成していると考えられる。また新たに 1273 cm⁻¹、1032 cm⁻¹ にそれぞれカウンターイオンである CF₃SO₃⁻ の C-F 伸縮、S=O 伸縮が観測された。また、新たに benzoate の COO 逆対称伸縮振動が 1603 cm⁻¹ に、COO 対称伸縮振動が 1400 cm⁻¹ に観測され、その差は 203 cm⁻¹ であった。逆対称、対称伸縮振動の差の値が 200 cm⁻¹ 未満の場合、架橋 benzoate は対称に配位しており、200 cm⁻¹ 以上の場合は非対称に配位していることが知られており^{6,7)}、この錯体の架橋 benzoate は非対称に配位していると推測される。過去にも本研究室において同種の鉄二核錯体が合成された際に同様の考察が行われており¹⁾、今回はそれらの考察を参考に各吸収の帰属を行った。

6.3.1.2 UV-vis スペクトル測定による Fe_2 の同定

Fe_2 をアセトンに溶解させると黄色溶液となり、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ かつ Ar 雰囲気条件の UV-vis スペクトル (Figure 6-23) において、 $\lambda_{\text{max}} = 364\text{ nm}$ ($\epsilon = 1940\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に吸収が観測された。過去の報告よりこの吸収は鉄(II)からピリジンへの MLCT と帰属した¹⁾。また、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ かつ酸素雰囲気条件下においては溶液の色が青紫色に変化し、測定したスペクトルでは、 $\lambda_{\text{max}} = 572\text{ nm}$ ($\epsilon = 2830\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に付近にブロードな吸収が出現することを確認した。また、この吸収は過去の報告よりフェノールから Fe(III) への LMCT バンドと μ -1,2-パーオキソから Fe(III) への LMCT バンドの重ね合わせであると帰属されている¹⁾。従って、 Fe_2 は μ -1,2-パーオキソの状態では酸素分子を捕捉していることが明らかとなった。さらに飽和に達したサンプルを室温まで昇温させると溶液の色は青色へと変化し、 572 nm の吸収は減少した。以上の分光学的な変化は過去に同様の錯体を用いて行われた測定結果¹⁾に一致する (Table 6-1)。

6.3.1.3 CV による Fe_2 の同定とキャラクターゼーション

ジクロロメタン中でのサイクリックボルタムグラムを Figure 6-24 に示した。自然電位は $-0.44\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ であった。そして、酸化波を 1 つ ($E_{\text{I}} = 0.23\text{ V vs. Fc/Fc}^+$)、還元波を 3 つ ($E_{\text{II}} = -0.11\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 、 $E_{\text{III}} = -0.44\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 、 $E_{\text{IV}} = -0.57\text{ V vs. Fc/Fc}^+$) 観測した。これらの波の電気量を比較すると、酸化波 I : 還元波 II : 還元波 III と IV を合わせたものは、およそ 2 : 1 : 1 であった。この結果より酸化波 I は Fe_2 (II, II/III, III)、還元波 II は Fe_2 (II, III/III, III)、還元波 III と還元波 IV は Fe_2 (II, II/II, III) に帰属できると考えた。これらの酸化還元波を考察するために掃引速度を $0.01\text{ V} \sim 0.5\text{ V}$ の範囲で変化させた (Figure 6-25)。掃引速度を速くするにつれて還元波 IV は増加した。過去の本研究室における報告^{1b)}より、このような Fe_2 の酸化還元挙動の原因を以下のように考察した。掃引速度の変化に伴う錯体の酸化還元挙動の変化は酸化還元反応に伴い、錯体の構造に変化が生じていることを示している。すなわち、酸化波 I で 2 電子酸化、還元波 II で 1 電子還元反応した後、構造変化する前にさらに 1 電子還元される過程と、構造変化した後、1 電子還元される過程に分岐すると考えられる。HSAB 則より、一般的に鉄は Fe^{III} の状態ではハードな酸であり、同じくハードな塩基である PhCOO^- と強く結合しやすく、一方、 Fe^{II} の状態では Fe^{III} よりもルイス酸性度が低下し中程度の酸であるため、ハードな塩基である PhCOO^- との親和性は下がる。このことを踏まえて考察を行うと Fe^{II} の状態では架橋 benzoate が単座で配位した状態となっており、2 電子酸化 (酸化波 I; Fe_2 (II, II/III, III)) されると同時に両座で配位した状態になると考えられる。一方、還元過程では、1 電子還元 (還元波 II; Fe_2 (II, III/III, III)) された後、掃引速度が遅い場合では、両座で配位している benzoate が、構造変化を起こし、単座で配位した状態で、さらに 1 電子還元 (還元波 III; Fe_2 (II, II/II, III)) されて開始状態に戻る (Scheme 6-5 path 1)。一方、掃引速度が速い場合では、構造変化を起こす前に、1 電子還元 (還元波 IV; Fe_2 (II, II/II, III)) され、その後、単座 (開始状態) になると考えられる (Scheme 6-5 path 2)。以上の理由から還元波が 3 つ観測されたと考えられる。

6.3.1.4 単結晶 X 線構造解析による Fe_2 の同定

結晶学的パラメータを Table 6-1 に、結晶構造を Figure 6-26 に、金属周辺の構造を Figure 6-27 に、主な結合長、結合角を Table 6-2 ~ 4 に示した。錯体の構造は Figure 6-26、27 に示したように、それぞれの鉄中心は配位子 TPPMP の三級アミン窒素、二つのピリジン窒素、フェノレート酸素、そして二つの架橋配位子のカルボキシレート酸素が配位した Octahedral 構造である。またカウンターイオンとして CF_3SO_3^- が一分子、結晶溶媒として、メタノールが二分子含まれていた。 Fe-Fe 間距離は $3.4894(9) \text{ \AA}$ となっており、過去に報告されたフェノキソ架橋型二核鉄(II)錯体($[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{BPMP})(\text{OPr})_2](\text{BPh}_4)$): $3.348(2) \text{ \AA}$ ⁸⁾、 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(5\text{-Me-HXTA})(\text{OAc})_2](\text{Me}_4\text{N})$: $3.442(0) \text{ \AA}$ ⁹⁾)とほぼ同じ値であった。 Fe-Npy 間距離については $2.235(3) \sim 2.263(3) \text{ \AA}$ であった。また Table 6-2 に示すように、ピバルアミド基の窒素原子と架橋安息香酸イオンの一方の酸素原子間距離(N(7)-O(3), N(8)-O(3), N(9)-O(4), N(10)-O(4))は $2.883(4) \sim 3.152(4) \text{ \AA}$ であり、架橋安息香酸イオンの 2 つの酸素原子のうち一方にのみ水素結合を形成していることが明らかとなった。水素結合をしている架橋安息香酸イオンの C-O 結合長が水素結合していない方の結合長と比較して長くなっていたことは(Table 6-3)、水素結合によって C-O 結合上の電子密度が低下し、水素結合していない方の C-O 結合がより二重結合的に、水素結合している方の C-O 結合がより単結合的になったためであると考えられる。この水素結合により、通常非局在化しているカルボキシレートの C-O 結合に差が生じ、カルボキシレートは局在化していることが判明した。また架橋安息香酸の酸素と鉄(II)の結合距離に着目すると、水素結合をしていない酸素と鉄(II)の結合距離が、水素結合をしている酸素と鉄(II)の結合距離と比較して長かった。これは水素結合をしていない酸素のトランス位にはピリジン窒素が配位しているのに対し、水素結合している酸素のトランス位には 3 級アミン窒素が配位しているため、これらのトランス効果の違いおよび上記の水素結合による C-O 結合の非局在化の寄与によるものであると考えられる。これらの結果は過去の報告と同様であり¹⁾、 Fe_2 錯体の生成を確認した。

6.3.2 $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$ のキャラクタリゼーション

6.3.2.1 IR (RAS) 測定による Fe_2 の IL1/Au 上への修飾の検討

6.2.6 で製作した $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$ に対して、IR-RAS 測定を行った (Figure 6-1)。その IR スペクトルを、IL1 の IR (ATR) スペクトルの結果と比較することで修飾に用いた Fe_2 に由来する官能基のものと帰属可能な吸収が新たに観測された。 1526 cm^{-1} に第二アミドの N-H 偏角振動、 1463 、 1411 cm^{-1} にピリジンの骨格吸収帯、 1109 cm^{-1} にアミンに由来する C-N 伸縮振動、 820 cm^{-1} にアミンの N-H 偏角振動を観測した。修飾に用いた Fe_2 にはこの他にも特徴的な吸収が存在するが、IR (RAS) 測定の表面選択率により観測されなかったことが考えられる。この結果から、IL1/Au 電極上に Fe_2 が修飾されたことが示唆された。

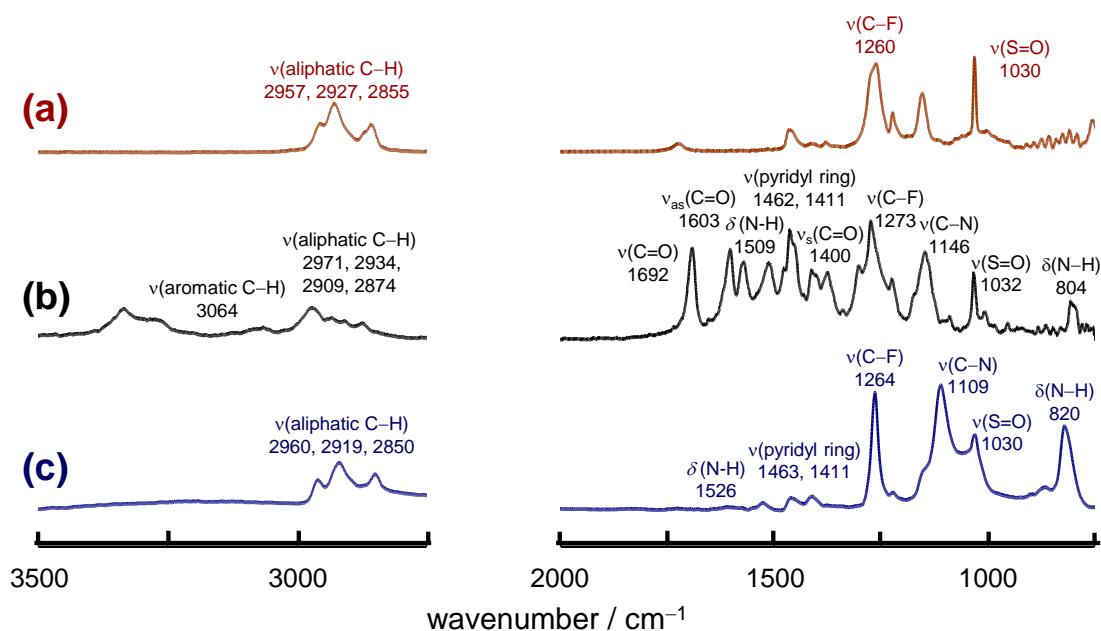


Figure 6-1. FT-IR spectra of IL1 (ATR) (a), Fe₂ (KBr) (b) and Fe₂@IL1/Au (RAS) (c).

6.3.2.2 CV 測定による Fe₂ の IL1/Au 電極上への修飾の検討

Fe₂@IL1/Au を作用極に 0.1 M NaClO₄ 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラム (Figure 6-2(a)) では、-0.29 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, II/III, III) に由来する酸化波を、-0.36 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, III/III, III) に由来する還元波を、-0.56 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, II/II, III) に由来する還元波を観測した。また、対照実験として Fe₂ 濃度が 1 mM の塩化メチレン溶液に支持電解質となる TBAP を 0.1 M になるように添加した溶液中 CV 測定を行った (Figure 6-24)。得られたボルタモグラムでは、0.23 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, II/III, III) に由来する酸化波を、-0.11 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, III/III, III) に由来する還元波を、-0.44 ~ -0.57 V vs. Fc/Fc⁺ に Fe₂ の Fe₂ (II, II/II, III) に由来する還元波を観測している。以上の結果から Figure 6-2(a) において観測された酸化還元波が Fe₂ 由来のものであると帰属した。また、Fe₂@IL1/Au を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 (0.01 ~ 0.5 V/s) に比例していること (Figure 6-2(b)) が確認された。この特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する¹⁰⁾。これらの挙動は酸化還元種が電極上に固定化されているため均一系の場合とは異なり拡散の影響を受けないことに起因している。次に、均一系での電気化学測定 (Figure 6-24, 25) と比較した場合、

Fe₂@IL1/Au では還元波の数が 2 つに減少していることが明らかとなった (Figure 6-2(a))。さらに、掃引速度が速い場合に Fe₂ の Fe₂ (II, III/III, III) に帰属される還元波が増大していく (Figure 6-28) 挙動が観測され、均一系溶媒中の錯体とは異なる酸化還元挙動を示した。これらの酸化還元挙動の変化は、6.3.1.3 で考察された Fe₂ の還元に伴う錯体の構造変化 (Scheme 6-5) の経路が 1 つ、であることや Scheme 6-5 のような構造変化が起こりにくいからであると考えた。Fe₂@IL1/Au において還元波の数が減

少したことに關しては、 Fe_2 の電氣化学的な挙動に benzoate の中心金属への配位構造が 大きく関係していることを考慮すると、 $\text{Fe}_2@IL1/Au$ では Scheme 6-5 に示す電氣化学的な還元過程が path 1 もしくは path 2 のどちらか一方のみで進行していると考えられる。その結果、均一系溶媒中では 3 つ観測された Fe_2 の還元波が 2 つに減少したと考えられる。一方で、 Fe_2 の $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{III}/\text{III}, \text{III})$ に帰属される還元波の増大に關しては次のように考えた。本実験で $IL1/Au$ 上へ修飾した Fe_2 は第 4 章、第 5 章で修飾した錯体と比較して非常に大きな錯体である。そのため、前章までに修飾に用いた錯体に比べて錯体と Au 上に修飾されたイオン液体分子間での立体障害が大きく、電極上でのダイナミックな運動の制限や Fe_2 自身の構造が大きく変化している可能性がある。こうした酸化還元反応に伴う構造変化の制限による影響は電氣化学測定のスキャン速度が速い場合において顕著であると考えた。スキャン速度が速い場合には、スキャン速度に対して錯体の構造変化が追従することが困難となり、電氣化学的な応答がスキャン速度の遅い場合に比べて不可逆なものになり還元波がブロードになったと考えられる。これによって、見かけ上 Fe_2 の $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{III}/\text{III}, \text{III})$ に帰属される還元波が増大し、 $\text{Fe}_2@IL1/Au$ における Fe_2 の電氣化学的な挙動が均一系 (Figure 6-24, 6-25) とは異なるものになったと考えた。最後に、過去に行われた研究^{1a)}と $\text{Fe}_2@IL1/Au$ の CV 測定の結果を比較した。過去に Fe_2 を単分子膜として Au 電極上に修飾した場合の錯体由来の酸化還元波は均一系での Fe_2 の酸化還元電位に比べてより負電位 ($-0.75 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) に観測されていたこと^{1a)}に対し、本研究では、比較的均一系に近い電位に Fe_2 の酸化還元波が観測された (Figure 6-29, Table 6-5)。この結果は、 $\text{Fe}_2@IL1/Au$ において Fe_2 が Au 電極表面と直接化学結合することなく修飾されているためであると考えた。従って、過去の研究^{1a)}に比べて均一系に近い電位において酸化還元可能となったものと考えられる。

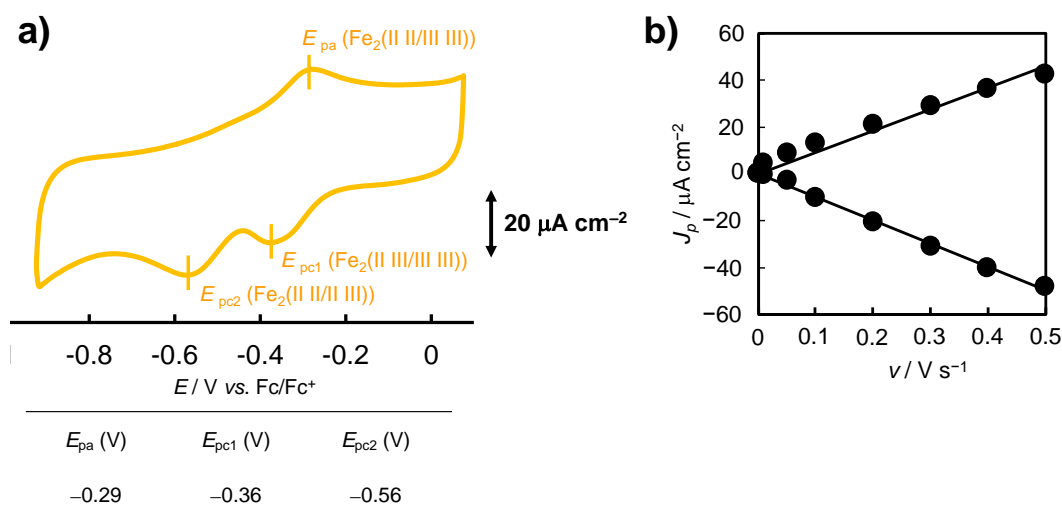


Figure 6-2. (a) Cyclic voltammogram of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aq. (RE: Ag/AgCl , CE: Pt wire, scan rate: 0.1 V s^{-1}). The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc^+ was measured in MeCN soln. with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ of Fc/Fc^+ was found to be at 425 mV vs. Ag/AgCl . (b) The plots of the peak current densities of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ (at E_{pa} and E_{pc1}) towards the scan rate of CV measurement for $\text{Fe}_2@IL1/Au$.

6.3.2.3 CV 測定による $\text{Fe}_2@IL1/Au$ における Fe_2 の表面被覆率の見積もり

Au 電極表面に固定化された Fe_2 の表面被覆率は CV 測定の際に観測された Fe_2 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と (eq. 3-1) 式を用いて算出した。その結果、 Fe_2 の被覆率は $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。ここで、第 3 章において $IL1/Au$ の約 80 % の面積は $IL1$ が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができた。そこで、その面積上に Fe_2 が 1 層分だけ最密充填されていると仮定した場合の Fe_2 の理論被覆率を次のように見積もった。そのために、まず $IL1$ が修飾されていない bare Au 上への単位面積 (1 cm^2) 当たりに Fe_2 分子を 1 層分だけ最密充填した場合の Fe_2 の理論被覆率を求める。 Fe_2 の錯体部分 $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ の CPK モデル (Figure 6-30) より $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ を直径 16 \AA の球と近似し、その円の面積 ($2.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$) とアボガドロ数 ($6.02214 \times 10^{23} \text{ 個/mol}$) より、 $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ の理論被覆率は $8.3 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。ここで、 $IL1/Au$ の約 80 % の面積は $IL1$ が修飾されていない他の分子が導入可能な Au 表面であると見積もることができたことから、 $IL1/Au$ における $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ の理論被覆率は $6.8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。実際に観測された $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ の被覆率 ($1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) は理論値 1.7 倍であり、 $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^{1+}$ は $IL1/Au$ において比較的密に修飾されており、約 2 層分の Fe_2 が $IL1/Au$ 表面に修飾されていることが示唆された。尚、 Fe_2 が比較的密に修飾されたことに関しては、 Fe_2 が第 4 章や第 5 章で修飾に用いられた錯体に比べて大きな分子であり、さらにその電荷が第 4 章及び第 5 章で修飾に用いた錯体よりも小さいことが原因であると考えた。第 4 章や第 5 章では電荷を有する錯体は自身の静電反発や、 $IL1/Au$ における $IL1$ のホスホニウムカチオンとの静電反発によって実際の被覆率が理論被覆率よりも大幅に小さいことが観測された。これは各々の錯体分子の大きさが比較的小さく、大きな電荷を有するために静電反発的な相互作用が強調された結果であると考えた。一方で、 Fe_2 は前章までに用いた錯体より電荷が小さく、尚且つ錯体自身の大きさが前章までに用いたものの 2~4 倍の大きさであり、電荷を有する中心金属部分が配位子によって覆われているために隣り合う錯体分子との静電相互作用が遮蔽され、静電反発的な相互作用が弱まりより密に修飾することができたと考えた。

また、過去に Fe_2 の構造を一部変更し、Au 電極上に単分子膜として修飾した際の修飾量が $1.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ とされており、最密充填した場合において理論的に $8.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ が限界であるとされている^{1a)}。この結果と比較して、 $\text{Fe}_2@IL1/Au$ では比較的密に錯体を修飾できたと考えられる。過去の修飾方法においては、 Fe_2 に導入したアミン部分と予め Au 上に修飾したジチオビス-N-スクシンイミジルプロピオネート (DTSP) の活性エステル部位を反応させるために DTSP を比較的疎 (実験的に最も密に修飾した場合の 3~4 割程度: $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) に修飾する必要があり、その原因は両者の及ぼす立体障害であった¹⁾。そのため、 Fe_2 を密に修飾することが困難となった。しかし、本研究における Fe_2 の修飾法では、過去に比べて 8 倍の物質量の Fe_2 を Au 電極上に固定化している。この結果は、上記の様な単分子膜として修飾する際に生

じる制約を受けないことに起因すると考えられる。

6.3.2.4 IR (RAS) 測定による Fe_2 の IL2/Au 上への修飾の検討

$\text{Fe}_2@IL2/Au$ の IR-RAS 測定を行った (Figure 6-3)。イオン液体に特徴的な非対称 C-H 伸縮振動を 2920 cm^{-1} に、対称 C-H 伸縮振動を 2851 cm^{-1} に観測し、末端二重結合の C=C 伸縮振動を 1647 cm^{-1} に、C-H 変角振動を 956 cm^{-1} に、C-F 伸縮振動を 1271 cm^{-1} に、 SO_3^- 伸縮振動を 1159 cm^{-1} に、S=O 伸縮振動を 1034 cm^{-1} に、C-S 伸縮振動を 639 cm^{-1} に観測した。また、鉄複核錯体に特徴的な N-H 伸縮振動を 3340 cm^{-1} に、C=O 伸縮振動を 1694 cm^{-1} に、ピリジンの骨格吸収を 1413 cm^{-1} に、架橋安息香酸の C-H 偏角振動を 718 cm^{-1} に観測した。これらの結果から Au 電極上へのイオン液体および鉄複核錯体の修飾が示唆された。

6.3.2.5 CV 測定による Fe_2 の IL2/Au 電極上への修飾の検討

$\text{Fe}_2@IL2/Au$ を作用極に 0.1 M NaClO_4 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラム (Figure 6-4(a)) では、 $-0.22\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の Fe_2 (II, II/III, III) に由来する酸化波を、 $-0.36\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の Fe_2 (II, II/III, III) に由来する還元波を観測した。また、対照実験として Fe_2 濃度が 1 mM の塩化メチレン溶液に支持電解質となる TBAP を 0.1 M になるように添加した溶液中 CV 測定を行った (Figure 6-24)。得られたボルタモグラムでは、 $0.23\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の Fe_2 (II, II/III, III) に由来する酸化波を、 $-0.11\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の Fe_2 (II, III/III, III) に由来する還元波を、 $-0.44\sim -0.57\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の Fe_2 (II, II/II, III) に由来する還元波を観測している。以上の結果から Figure 6-4(a) において観測された酸化還元波が Fe_2 由来のものであると帰属した。また、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 ($0.01\sim 0.5\text{ V/s}$) に比例していること (Figure 6-4(b)) が確認された。この特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する¹⁰⁾。これら

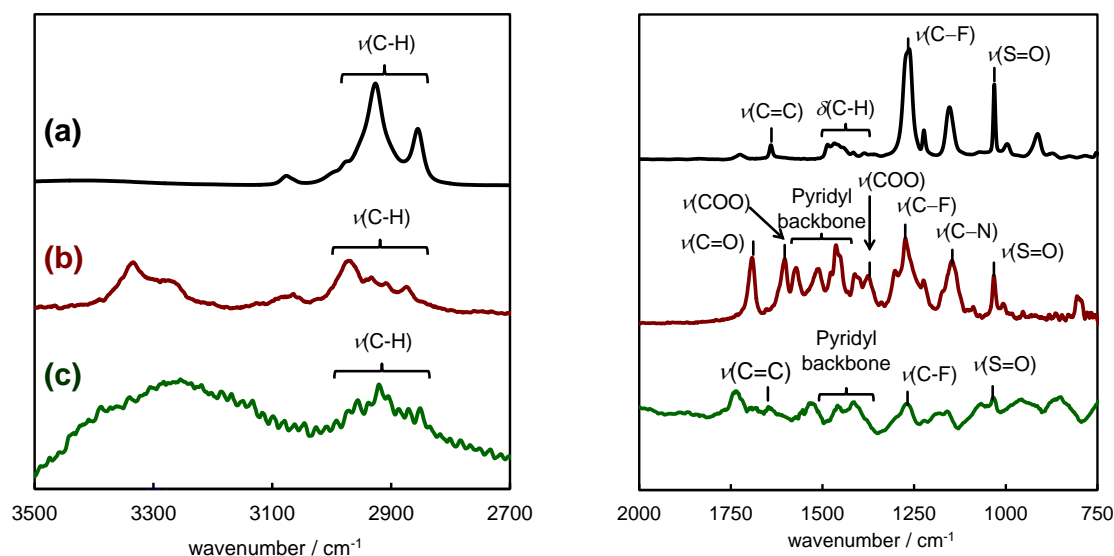


Figure 6-3. FT-IR spectra of IL2 (ATR) (a), Fe_2 (KBr) (b) and $\text{Fe}_2@IL2/Au$ (RAS) (c).

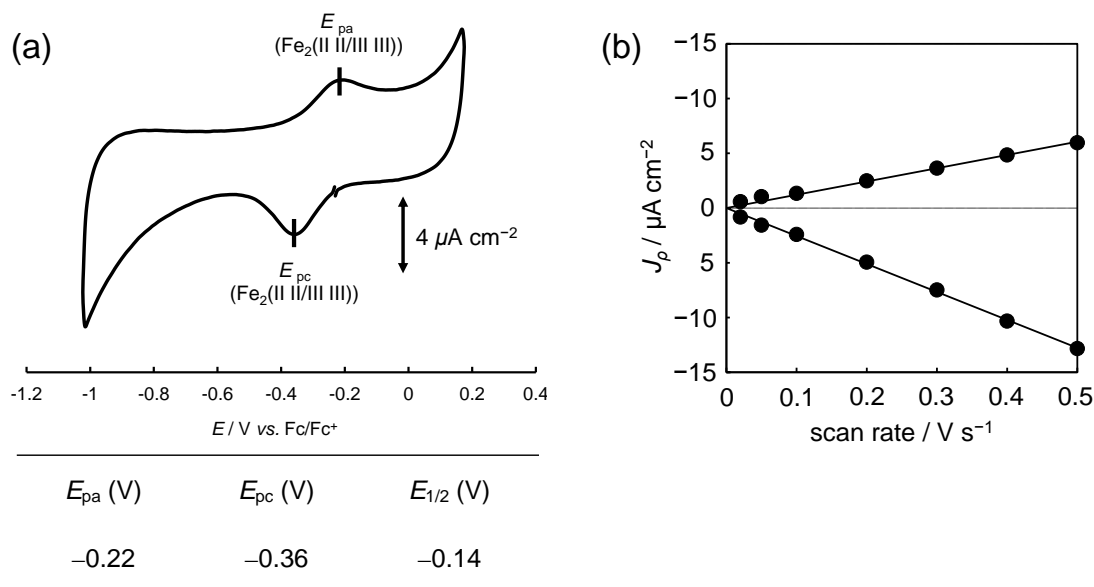


Figure 6-4. (a) Cyclic voltammogram of $\text{Fe}_2@IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aq. (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, scan rate = 0.1 V s^{-1}). The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc^+ was measured in MeCN soln. with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ of Fc/Fc^+ was found to be at 425 mV vs. Ag/AgCl. (b) The plots of the peak current densities of $\text{Fe}_2@IL2/Au$ towards the scan rates of CV measurement for $\text{Fe}_2@IL2/Au$.

の挙動は酸化還元種が電極上に固定化されているため均一系の場合とは異なり拡散の影響を受けないことに起因している。次に、均一系での電気化学測定 (Figure 6-24, 25) と比較した場合、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ では還元波の数が1つに減少していることが明らかとなった (Figure 6-4(a))。この酸化還元挙動の変化は、Scheme 6-5のような構造変化が起こらないためであると考えた。 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ においても $\text{Fe}_2@IL1/Au$ 同様に、 Fe_2 と Au 上に修飾されたイオン液体分子間での立体障害が大きく、電極上でのダイナミックな運動の制限や Fe_2 自身の構造が大きく変化している可能性がある。さらに、3章より $IL2/Au$ におけるイオン液体 $IL2$ の被覆率は $IL1/Au$ に比べて2~3倍大きいことが明らかとなっている。このイオン液体の被覆率の増大によりイオン液体と錯体間における立体障害がより大きくなることで Fe_2 の酸化還元反応に伴う構造変化がより制限を受け、 Fe_2 の還元波が1つになって観測されたと考えられる。

6.3.2.6 CV測定による $\text{Fe}_2@IL2/Au$ における Fe_2 の表面被覆率の見積もり

Au 電極表面に固定化された Fe_2 の表面被覆率は CV 測定の際に観測された Fe_2 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と (eq. 3-1) 式を用いて算出した。その結果、 Fe_2 の被覆率は $1.4 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。この値は $IL1/Au$ を用いて Fe_2 を修飾した場合 ($1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) と比較して9分の1程度である。この原因は、ホスホニウム型の $IL1$ の場合に比べアンモニウム型の $IL2$ を修飾した場合にはイオン液体の被覆率が大きくなっており、鉄複核錯体を内包できる空間が減少しているためであると考えられる。ここで、3章の3.3.1.3でオクタデカンチオール被覆率と $IL1/Au$

の被覆率を比較することで bare Au 面の割合を求めた場合と同様に **IL2/Au** における Au-S 結合可能な bare Au の割合を概算した。オクタデカンチオールの被覆率と **IL2/Au** の被覆率の差をとると $2.6 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となり、Au-S 結合可能な bare Au の割合はオクタデカンチオールの被覆率およそ 50 %程度となる。従って、**IL2/Au** における外来分子導入可能な空間は **IL1/Au** のおよそ 6 割程度になると考えられる。この割合と 6.3.2.3 において求めた錯体の理論被覆率を考慮すると、**IL2/Au** において **Fe₂** を 1 層分だけ充てんさせた際の理論被覆率は $4.2 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。実際の **Fe₂@IL2/Au** における **Fe₂** の被覆率は $1.4 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ であり、理論被覆率の 3 分の 1 程度の被覆率である。従って、**Fe₂@IL2/Au** における **Fe₂** はほぼ全て **IL2** の単分子層内に内包されていると考えられる。**Fe₂@IL2/Au** における **IL2** 分子間は **Fe₂@IL1/Au** における **IL1** 分子間よりはるかに狭いことが 3 章において示唆されており、かつ導入された錯体がすべてイオン液体層の中に内包されているという状況から **Fe₂@IL2/Au** における **Fe₂** は **Fe₂@IL1/Au** よりもより強く立体障害の影響を受けており、錯体の構造変化がより制限を受けていると考えられる。従って、錯体の酸化還元挙動が大きく変化したものと考えられる。

また、**Fe₂@IL1/Au** の場合と同様に、過去に **Fe₂** の構造を一部変更し、Au 電極上に単分子膜として修飾した際の修飾量 ($1.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$)^{1a)} との比較を行った。その結果、**Fe₂@IL2/Au** における被覆率は錯体を単分子膜として修飾した際とほぼ同じ割合であることが明らかとなった。この結果は、上記のイオン液体 **IL2** の被覆率の増大によって外来分子導入のための空間が減少したことに起因すると考えられる。

6.3.2.7 IR (RAS) 測定による **Fe₂@poly-IL2/Au** における錯体閉じ込め効果の評価

Fe₂@poly-IL2/Au の IR-RAS 測定を行った(Figure 6-5)。イオン液体に特徴的な非対称 C-H 伸縮振動を 2916 cm^{-1} に、対称 C-H 伸縮振動を 2849 cm^{-1} 、C-F 伸縮振動を $1260, 1189 \text{ cm}^{-1}$ に、S=O 伸縮振動を 1034 cm^{-1} に、C-S 伸縮振動を 641 cm^{-1} に観測

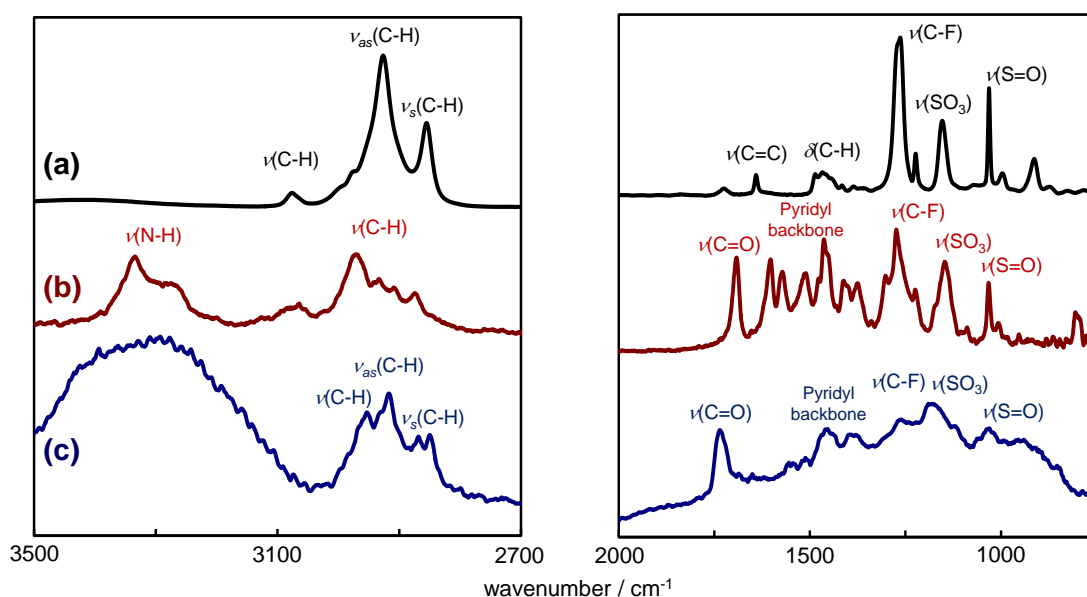


Figure 6-5. FT-IR spectra of **IL2** (ATR) (a), **Fe₂** (KBr) (b) and **Fe₂@poly-IL2/Au** (RAS) (c).

した。また鉄複核錯体に特徴的なピリジンの骨格吸収を 1453 cm^{-1} に、架橋安息香酸の C-H 偏角振動を 718 cm^{-1} に観測した。これらの結果から Au 電極上へのイオン液体および鉄複核錯体の修飾が示唆された。また、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ では観測されていた末端二重結合由来のピークが観測されていないことから、架橋によって生成した新たな二重結合は Au 表面に対し平行に近い状態で存在していると考えられる。以上の結果から、イオン液体および鉄複核錯体の修飾およびイオン液体末端二重結合間の架橋が示唆された。

6.3.2.8 CV 測定による $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ における錯体閉じ込め効果の評価

$\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ を作用極に 0.1 M NaClO_4 水溶液中で CV 測定を行った。得られたボルタモグラム (Figure 6-6(a)) では、 $-0.24\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{II/III}, \text{III})$ に由来する酸化波を、 $-0.34\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ に Fe_2 の $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{II/III}, \text{III})$ に由来する還元波を観測した。これらの酸化還元波は 6.3.2.5 における結果を基に帰属した。また、 $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ を作用極とした場合に観測された酸化還元波のピーク電流値が掃引速度 ($0.01 \sim 0.5\text{ V/s}$) に比例していること (Figure 6-6(b)) が確認された。この特徴的な電気化学的応答は電極表面に酸化還元応答を有する分子が修飾された際の挙動に一致する¹⁰⁾。これらの挙動は酸化還元種が電極上に固定化されているため均一系の場合とは異なり拡散の影響を受けないことに起因している。次に、均一系での電気化学測定 (Figure 6-24, 25) と比較した場合、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ 同様に還元波の数が 1 つに減少していることが明らかとなった (Figure 6-6(a))。この酸化還元挙動の変化は、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ 同様に外来分子を取

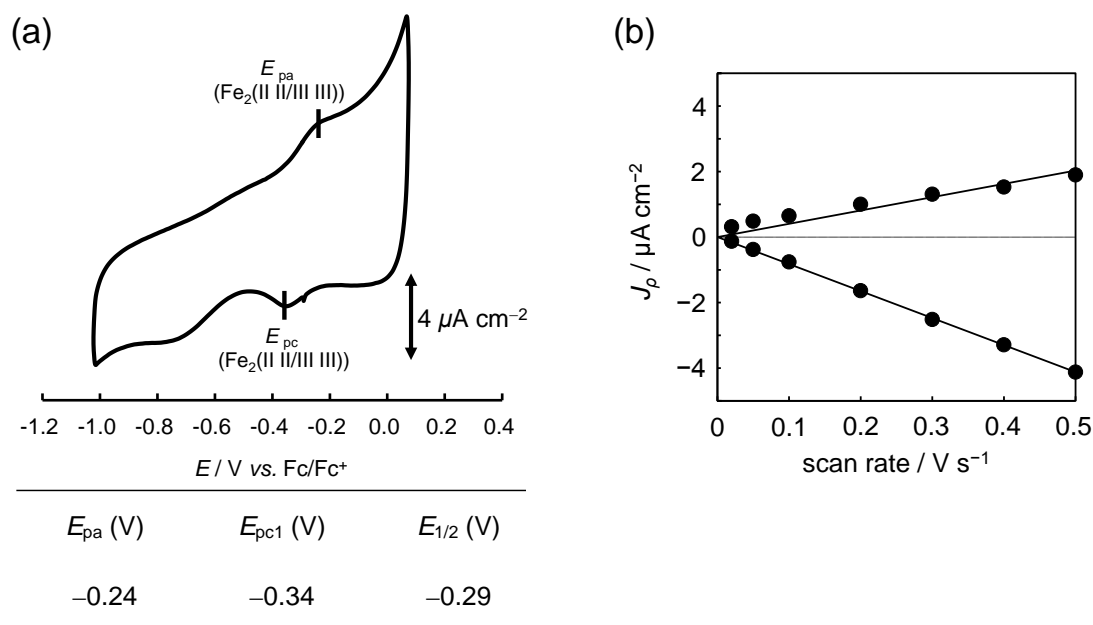


Figure 6-6. (a) Cyclic voltammogram of $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aq. (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, scan rate = 0.1 V s^{-1}). The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc^+ was measured in MeCN soln. with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ of Fc/Fc^+ was found to be at $425\text{ mV vs. Ag/AgCl}$. (b) The plots of the peak current densities of $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ towards the scan rates of CV measurement for $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$.

り込む為の空間が $\text{Fe}_2@IL1/Au$ より減少したことに起因すると考えられる。さらに、 $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ においては、イオン液体分子間における末端オレフィンの架橋により、イオン液体分子間がより狭くなると考えられる。従って、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ よりも錯体がより構造変化することがより困難もしくは不可能な環境にあると考えられ、錯体の還元波が1つに減少したことは妥当な結果であると考えられる。

6.3.2.9 CV測定による $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ における Fe_2 の表面被覆率の見積もり

Au電極表面に固定化された Fe_2 の表面被覆率はCV測定の際に観測された Fe_2 由来の酸化還元波のピーク電気量 (Q) と (eq. 3-1) 式を用いて算出した。その結果、 Fe_2 の被覆率は $4.4 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$ と求めることができた。この値は $\text{Fe}_2@IL2/Au$ における Fe_2 の表面被覆率 ($1.4 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) のおよそ3分の1程度であり、イオン液体の架橋によって6割以上の錯体が電極表面から流出したと考えられる。錯体の被覆率が減少した主な原因は6.3.2.8でも述べたイオン液体分子間の架橋による外部分子を保持するための空間の減少であると考えられる。また、オレフィンメタセシスによって電極上の $IL2$ を架橋する際に、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ はジクロロメタン中に浸漬されることも被覆率減少の一因であると考えられる。 Fe_2 はジクロロメタンに可溶であり、 $\text{Fe}_2@IL2/Au$ がジクロロメタン中におかれることで、錯体が溶液中に抽出されるかたちで溶出すると考えられる。その一方で、こうした条件下で架橋反応が行われたにもかかわらず、電極表面にはある程度の錯体が固定されていることから、イオン液体の架橋による錯体の閉じ込めは電極表面に固定化した分子の流出を抑制するための効果的な手段の一つであることも示唆された。

6.3.3. 酸素飽和水溶液中における電気化学測定による錯体の酸素との反応性の検討

6.3.3.1 CV測定による各種電極の酸素との反応性

本項では酸素雰囲気下における各種錯体修飾電極のCV測定の結果 (Figure 6-31, 33, 34) について検討する。各種錯体修飾電極において、CVの測定条件を酸素雰囲気下にする一方でアルゴン雰囲気下では観測されなかった大きな還元電流を0 V vs. Ag/AgCl 付近に観測した。この大きな還元電流は、同様に酸素バブリングを行った水溶液中で各種イオン液体のみを修飾した電極 ($IL1/Au$ 及び $IL2/Au$) を用いて測定した際には観測されなかったものである (Figure 6-32, 35)。従って、この還元電流は電極に修飾された Fe_2 が酸素と反応したことによる触媒電流であると考えられる。また、過去に Fe_2 を単分子膜として Au 電極上に修飾した研究例では同条件下における酸素の還元に伴う触媒電流は -0.48 V vs. Ag/AgCl 付近に観測されたと報告されている^{1a)}。本研究における酸素の還元に伴う触媒電流が過去のものに比べて比較的正電位側へシフトしていることは、各種イオン液体修飾電極における Fe_2 自身の酸化還元電位が均一系溶媒中で

の電位に近づいた結果 (Figure 6-29) によるものと考えられる。

6.3.3.2 RRDE を利用した LSV 測定による各種電極の酸素還元能の評価

各種錯体修飾電極を作用極とし、室温、0.1 M NaClO₄ 水溶液中において、酸素を十分吹き込み、RRDE 測定を行った。酸素を吹き込んだ場合、不活性ガス (アルゴン) 雰囲気下では観測されなかった大きなディスク電流 (i_D) が 0 V vs. Ag/AgCl 付近から流れ始めた (Figure 6-36 ~ 39)。そこで、回転速度 100 rpm における RRDE 測定を行ったところ、 i_D が流れ始めると同時にリング電流 (i_R) も流れ始めることが明らかとなった (Figure 6-36(a), 38(a), 39(a))。リング電極電位は、過酸化水素が発生すると迅速に検出できる電位に設定されており、この結果は、ディスク電極上で酸素分子が還元されて過酸化水素が生成していることを示唆している。ここで、Fe₂ を導入していないイオン液体修飾電極 (IL1/Au) でも同様の測定を行ったが、酸素の還元由来と考えられる大きな還元電流は -0.2 V vs. Ag/AgCl 付近から流れ始めることが明らかとなり、それに合わせてリング電流が流れ始める様子も観測された (Figure 6-37(a))。Au 電極の表面でも酸素の還元反応が触媒されることが知られており、IL1/Au における酸素の還元は主にイオン液体が修飾されていない Au 表面で触媒されていると考えられる。その一方で、Fe₂ を導入した電極ではその還元電流が IL1/Au の場合よりもより正電位側で観測されている。さらに、この還元電流は各電極における Fe₂ 自身の還元電位に非常に近い電位で観測されており、Fe₂ を導入した電極では Fe₂ 自身が酸素の還元を触媒していることが示唆された。従って、Fe₂ を導入した電極は Au 電極表面よりもより少ないエネルギーで酸素を活性化できることが明らかとなった。さらに、この結果を、Fe₂ を単分子膜として Au 電極に固定化した例と比較しても、本研究で作製した各種錯体修飾電極の方がより正電位側で酸素還元を触媒していることが明らかとなった。この結果は 6.3.3.1 でも述べたように、錯体を単分子膜として修飾した場合よりも、各種イオン液体修飾電極上へ導入された Fe₂ の酸化還元電位が均一系溶媒中での電位に近づいたことに起因すると考えられる。この様な錯体の酸化還元電位シフトの軽減は Fe₂ を直接電極表面に化学結合を介することなく固定化させたことによるものと考えられる。

次に、各種錯体修飾電極が酸素分子を何電子分還元しているかを解析した。IL1/Au を含めた各種電極ではリング電極における過酸化水素の検出が確認されており、少なくとも酸素の 2 電子還元がディスク電極上で触媒されていることは明らかであるが、下記の式 (eq. 6-3) ¹¹⁾ を利用して、詳細な反応電子数 (見かけの反応電子数: n) を求めた。

$$n = 4 - 2N_k / N \quad (\text{eq. 6-3})$$

[N_k : 見かけの捕捉率 (過酸化水素の捕捉率)、 N : 捕捉率]

その結果、IL1/Au における酸素還元に関与する電子数は 1.9 となり、その他の錯体

Table 6-1. Electrochemical data for the **Fe₂** immobilized on each ionic liquid modified electrode and **IL1/Au**.

samples	E_{pc1}^a / V	E_{pc2}^a / V	$\Gamma_{Fe_2}^b$ / mol cm ⁻²	$N_{H_2O_2}^c$	n_1^d	n_2^e
Fe₂@IL1/Au	0.07	-0.07	1.2×10^{-10}	0.39	2.2	3.1
Fe₂@IL2/Au	0.07	-	1.4×10^{-11}	0.36	2.4	2.7
Fe₂@poly-IL2/Au	0.09	-	4.4×10^{-12}	0.32	2.6	3.4
IL1/Au	-	-	-	0.46	1.9	-

^a Reduction potential of **Fe₂** immobilized on each electrode (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s⁻¹). ^b Surface coverage of **Fe₂** immobilized on each electrode. ^c Capture rate of H₂O₂ generated on the disk electrode. ^d Apparent number of electrons (n_{app}) related to O₂ reduction process estimated from eq. 6-3. ^e n_{app} related to O₂ reduction process estimated from Koutecky-Levich plot.

修飾電極はすべて 2 以上の値を示した (Table 6-1)。さらに、各種電極の過酸化水素の捕捉率を比較しても、**IL1/Au** のみが理論値に近い値 (0.46) を示しており (Table 6-1)、**IL1/Au** ではほぼ酸素の 2 電子還元反応のみが触媒されていることは明らかである。一方で、錯体を導入した各種イオン液体修飾電極では、過酸化水素の捕捉率が理論値よりも低い値を示しており、式 (eq. 6-3) より算出された酸素還元に関与する電子数が 2 以上を示したことも考慮すると、ディスク電極上において酸素の 2 電子還元だけではなく、4 電子還元が触媒されていることが示唆された。

ここで、錯体修飾電極による酸素の 4 電子還元の可能性をより詳細に解析するためにはディスク電流値の回転速度に対する依存性を調べる必要がある。一般的に電子移動の速い系では以下のような式 (eq. 6-4) が成り立ち、回転速度の平方根 ($\omega^{1/2}$) とそのディスク電流値 (i_D) の間に比例関係が成り立つ。この式は、Levich の式と呼ばれている²⁾。

$$i_D = 0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (\text{eq. 6-4})$$

[F : ファラデー定数、 A : 電極面積、 D : 拡散係数、 ν : 電解質の動粘度、 C : 酸素濃度]

そこで回転速度を 100 ~ 2500 rpm まで変化させ再び測定をおこなった (Figure 6-36(b), 38(b), 39(b))。各回転速度におけるディスク電流 (i_D) と回転速度の平方根 ($\omega^{1/2}$) の関係をプロットしたところ、回転速度が上がるにつれて、直線からずれる傾向となった (Figure 6-7(a))。直線からずれた原因について考察すると、回転速度が上昇するに従い、ディスク電極表面への酸素分子の供給も同様に上昇する。しかし、酸素と **Fe₂** との反応速度が遅い場合では、供給に対して反応が追いつかなくなるため直線から徐々に外れていったと考えられる。そこで Levich の式に反応速度定数、いわゆる電子移動速度定数 (k) という補正項を加える必要がある。電子移動速度定数 (k) は以下の式 (eq. 6-5) により表される²⁾。

$$i_K = 10^3 n F k \Gamma C \quad (\text{eq. 6-5})$$

i_K : 活性化支配電流、 Γ : 被覆率、 k : 電子移動速度定数

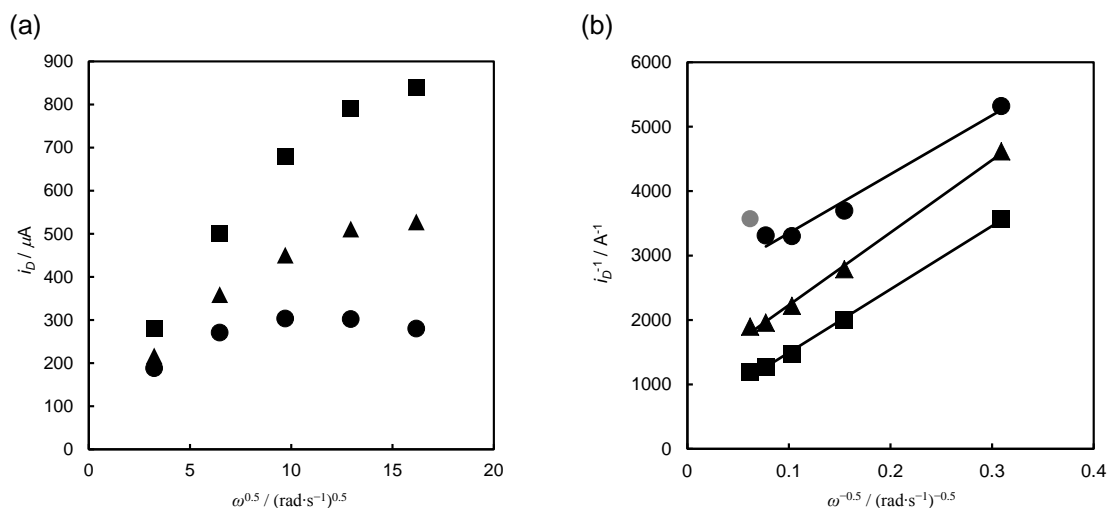


Figure 6-7. (a) Levich plots for $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$ (■), $\text{Fe}_2@IL2/\text{Au}$ (▲), and $\text{Fe}_2@poly-IL2/\text{Au}$ (●) in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). (b) Koutecky-Levich plots for $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$ (■), $\text{Fe}_2@IL2/\text{Au}$ (▲), and $\text{Fe}_2@poly-IL2/\text{Au}$ (●) in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

この電子移動速度定数を Levich の式に加えた式 (eq. 6-6) を以下に示す。一般的にこの式は Koutecky-Levich の式²⁾と言われ、電子移動の遅い系に対応した式である。

$$i_D^{-1} = i_K^{-1} + (0.62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C)^{-1} \quad (\text{eq. 6-6})$$

各回転速度におけるディスク電流の逆数 (i_D^{-1}) と回転速度の平方根の逆数 ($\omega^{-1/2}$) の関係をプロットしたところ (Figure 6-7(b))、 $i_D^{-1} \propto \omega^{-1/2}$ の関係が得られた。Figure 6-7(b) の傾きと式 (eq. 6-6) からディスク電極で起こる還元反応に関与する電子数を求めることができる。本研究では、酸素の濃度や電解質の動粘度といった定数を求められていないため、各種論文や参考書からそれらの値を参考にして式 (eq. 6-6) から酸素の還元に伴う反応電子数を見積もった。その結果、 $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$ では $n = 3.1$ 、 $\text{Fe}_2@IL2/\text{Au}$ では $n = 2.7$ 、 $\text{Fe}_2@poly-IL2/\text{Au}$ では $n = 3.4$ となった。従って、全ての電極において酸素の 2 電子還元過程と 4 電子還元過程が混在している状態であり、 $\text{Fe}_2@poly-IL2/\text{Au}$ が最も酸素の 4 電子還元を促進していることが示唆された。この結果は、各電極上で Fe_2 によって μ -1,2 パーオキシンの状態で捕捉され、2 電子分活性化された酸素分子の一部が電極からのさらなる電子供給によって酸素の 4 電子還元が進行することで実現したと考えた。こうした触媒反応が促進された背景には、通常は常温、水中、酸素雰囲気下では分解してしまう Fe_2 がイオン液体修飾電極上に安定に固定化されたことや外部分子 (主に水分子) からの錯体に対する攻撃が緩和されたことが関係していると考えられる。 Fe_2 が安定化することで、酸素の還元反応中に錯体自身の分解が抑制され、触媒反応が進行すると考えた。本研究で電極上に修飾されたイオン液体はいずれも非常に嵩高く、かつ疎水的な構造を有している。こうした特性を有するイオン液体層の中へ Fe_2 が導入されることで、 Fe_2 に対する酸素や水などの外部分子に

よる過剰な攻撃が緩和され、電極上に固定化された Fe_2 の寿命が延び安定化したものと考えられる。さらに、こうした外部分子からの攻撃が緩和されることで、 Fe_2 によって活性化された酸素分子が 4 電子還元を受けるまでに起こると考えられる不均化反応（過酸化水素への変換）が抑制されたことも大きな要因の一つであると予想される。また、イオン液体層中は Fe_2 にとっては比較的狭い空間になっていることが予想され、錯体の分解を誘発する構造変化が制限されているとも考えている。従って、 $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ において最も酸素の 4 電子還元が促進された理由はこれらの考察が最も顕著に体现されたためであると考えられる。 $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ ではイオン液体 **IL2** の末端オレフィンが架橋し、重合させることで Fe_2 が電極表面のイオン液体層に閉じ込められている。この閉じ込め効果によって、外部分子からの過剰な攻撃や錯体の構造変化、錯体によって活性化された酸素の不均化反応の抑制が効果的に実現され、酸素還元反応の中間体であると考えられる Fe_2 の μ -1,2 パーオキシ種の安定性が向上したことで、錯体が捕捉した酸素に 4 つ目の電子を供給することが可能となり酸素の 4 電子還元が促進されたと考えた。

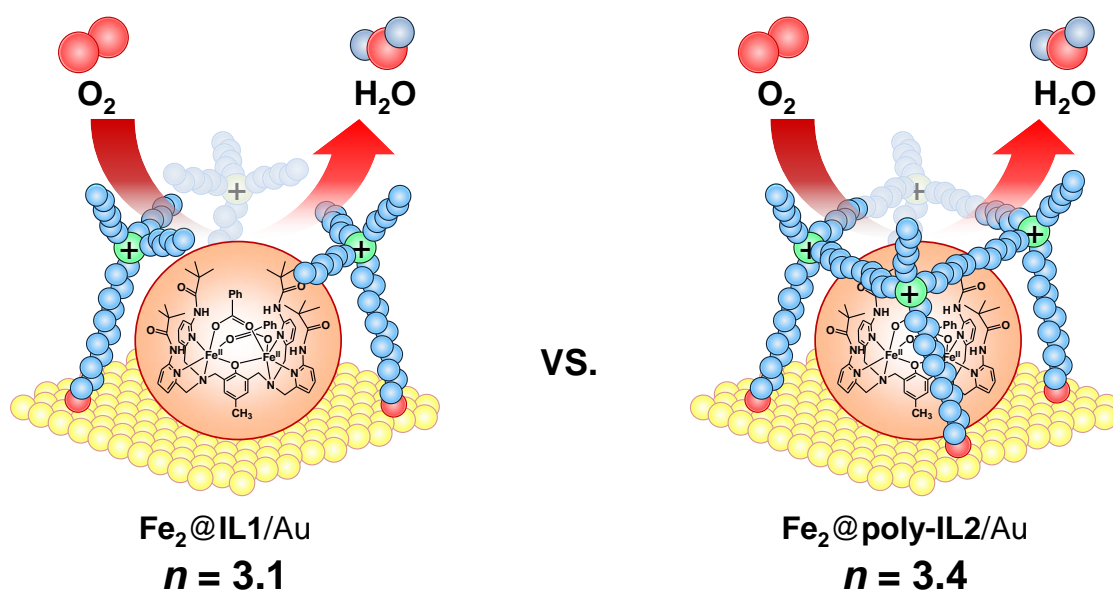


Figure 6-8. Schematic views of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ and $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$.

6.4 結論

本章では各種イオン液体修飾 Au 電極上へ酸素捕捉能を有する非ヘム型鉄二核錯体を修飾した。各種電極上へ錯体が修飾されたことは、それぞれの電極の IR-RAS 測定において、鉄二核錯体に特徴的な赤外吸収を観測すること及び、各々の電極を作用極として水溶液中で CV 測定を行い、 $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{II/III}, \text{III})$ に由来する酸化還元波が観測されたことによって確認した。さらに、その酸化還元電位は過去に単分子膜としてこの鉄二核錯体を Au 電極上へ修飾した場合^{1a)}に比べて、錯体自身の均一系溶液中での酸化還元電位に近いことが明らかとなった。また、今回作製した各電極の酸素との反応性では、水溶液中での CV 測定からイオン液体修飾電極表面に導入された鉄二核錯体由来と考えられる酸素の触媒電流が観測された。さらにその電位は過去の研究^{1a)}に比べて比較的正電位側に存在することが明らかとなった。これら過去の報告^{1a)}との差異は本研究が鉄二核錯体を Au 表面に直接化学結合させることなく Au 上へ修飾させていることに起因すると考えた。

最後に、回転リング-ディスク電極 (RRDE) を利用した電気化学測定によってより詳細な触媒電流の解析を行った。その結果、リング電極において過酸化水素が検出され、電極表面に導入された鉄二核錯体が酸素を捕捉し、少なくとも2電子還元を触媒していることが明らかとなった。また、酸素の還元反応に関与する反応電子数を Koutecky-Levich の式を利用して詳細に解析したところ、今回作製したいずれの電極も酸素の2電子還元と4電子還元を触媒していることが明らかとなった。さらに、電極表面のイオン液体を架橋し、錯体を電極表面のイオン液体層に閉じ込めることで、より酸素の4電子還元過程がより支配的になることも判明した。これは錯体の閉じ込めによって、電極上のイオン液体層による錯体に対する種々の外部分子からの攻撃の緩和や錯体の分解を誘発するような構造変化の抑制効果がより強調されるためであると考えられる。

今回作製した各種錯体修飾電極は室温、酸素雰囲気下において酸素を水と過酸化水素に還元可能であることが明らかとなった。こうした機能性は燃料電池のカソードや酸素センサーとしての応用が期待され、更なる研究によって、より実用的な電極材料になるものと考えられる。

参考文献

- 25) (a) T. Inomata, K. Shinozaki, Y. Hayashi, H. Arii, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2008, **3**, 392; (b) H. Arii, Y. Funahashi, T. Ozawa, K. Jitsukawa and H. Masuda, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, **692**, 343.
- 26) (a) V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962; (b) J. Koutecky and V. G. Levich, *Zh. Fiz. Khim.*, 1958, **32**, 1565; (c) M. Watanabe and H. Uchida, *Electrochemistry*, 2000, **68**, 816.
- 27) (a) F. Matemadombo, P. Westbroek, T. Nyokong, K. Ozoemena, K. D. Clerck and P. Kiekens, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 2024; (b) G. G. Baralia, A. S. Duwez, B. Nysten and A. M. Jonas, *Langmuir*, 2005, **21**, 6825; (c) C. Cotton, A. Glidle, G. Beamson and J. M. Cooper, *Langmuir*, 1998, **14**, 5139.
- 28) (a) H. A. Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **228(1-2)**, 429-53; (b) H. A. Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin and L. Stoicoviciu, *Electrochimica Acta*, 1986, **31(8)**, 1051-61.
- 29) (a) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117; (b) A. K. Chatterjee, T. Choi, D. P. Sanders and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11360; (c) P. A. Brooksby, K. H. Anderson, A. J. Downard and A. D. Abell, *Langmuir*, 2006, **22**, 9304.
- 30) (a) M. Suzuki, A. Uehara, H. Oshio, K. Endo, M. Yanaga, S. Kida and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **67**, 3547; (b) M. Suzuki, M. Mikuriya, S. Murata, A. Uehara, H. Oshio, S. Kida and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **67**, 4305.
- 31) M. Costas, C. W. Cady, S. V. Kryatov, M. Ray, M. J. Ryan, E. V. R. Akimova and L. Que Jr., *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7519.
- 32) A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaefthymiou and L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6031.
- 33) P. M. Bruce, C. B. Fontaine and L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5027.
- 34) (a) D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, M. Shushanyan and R. V. Eldik, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 692; (b) H. Wackerbarth, F. B. Larsen, Al. G. Hansen, C. J. McKenzie and J. Ulstrup, *Dalton Trans.*, 2006, **28**, 3438; (c) R. C. Chambers, C. E. Inman and J. E. Hutchison, *Langmuir*, 2005, **21**, 4615; (d) J. Yan, J. Li, W. Chen and S. Dong, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1001.
- 35) (a) R. McGuire Jr., D. K. Dogutan, T. S. Teets, J. Suntivich, Y. S. Horn and D. G. Nocera, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 411; (b) M. Lefèvre and J. P. Dodelet, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 2749.

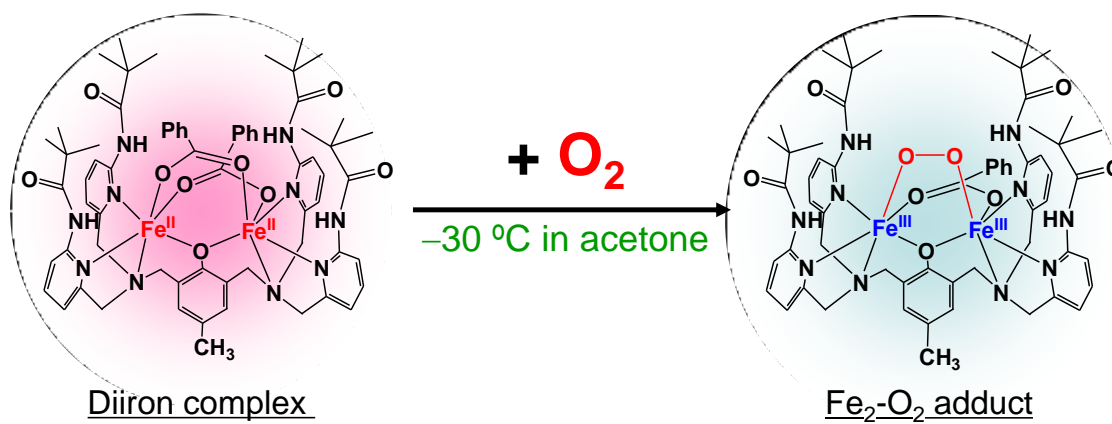


Figure 6-9. A diiron complex mimicking the active centers of enzymes activating O_2 .^{1a)}

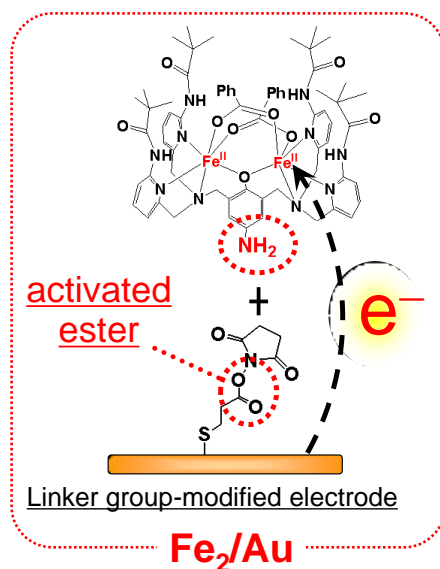


Figure 6-10. Construction of diiron complex SAM-modified Au electrode (Fe_2/Au).^{1a)}

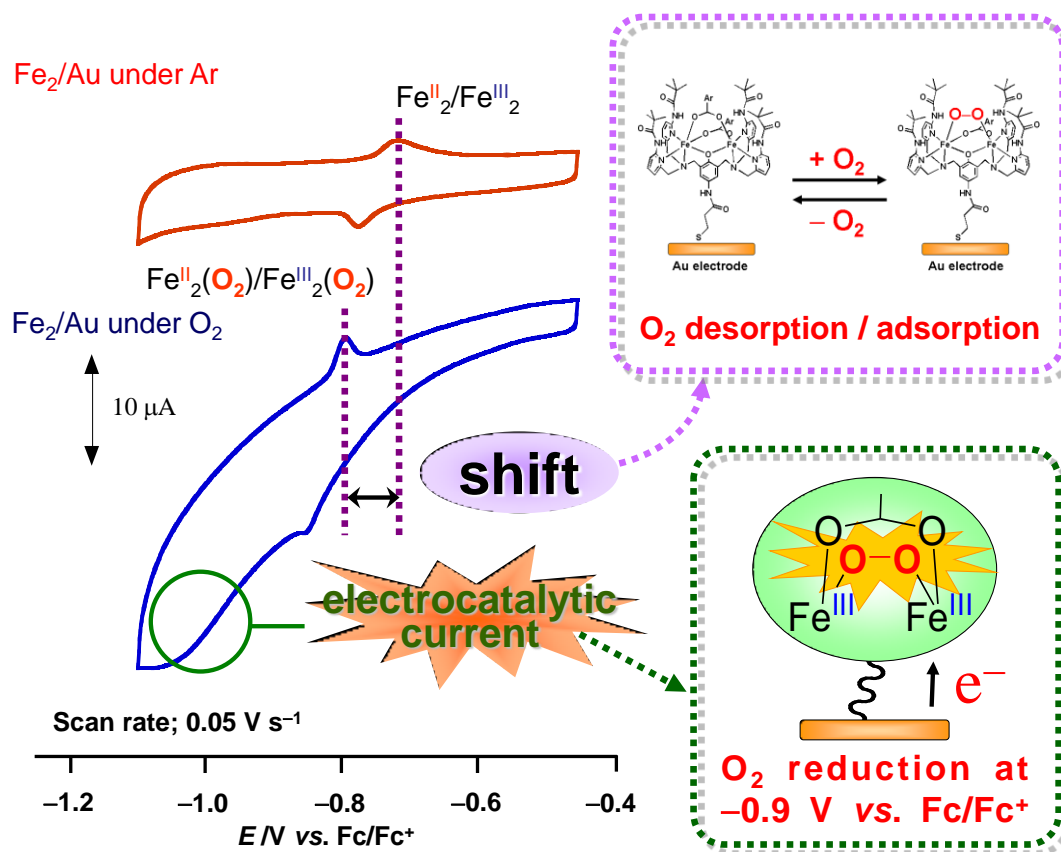
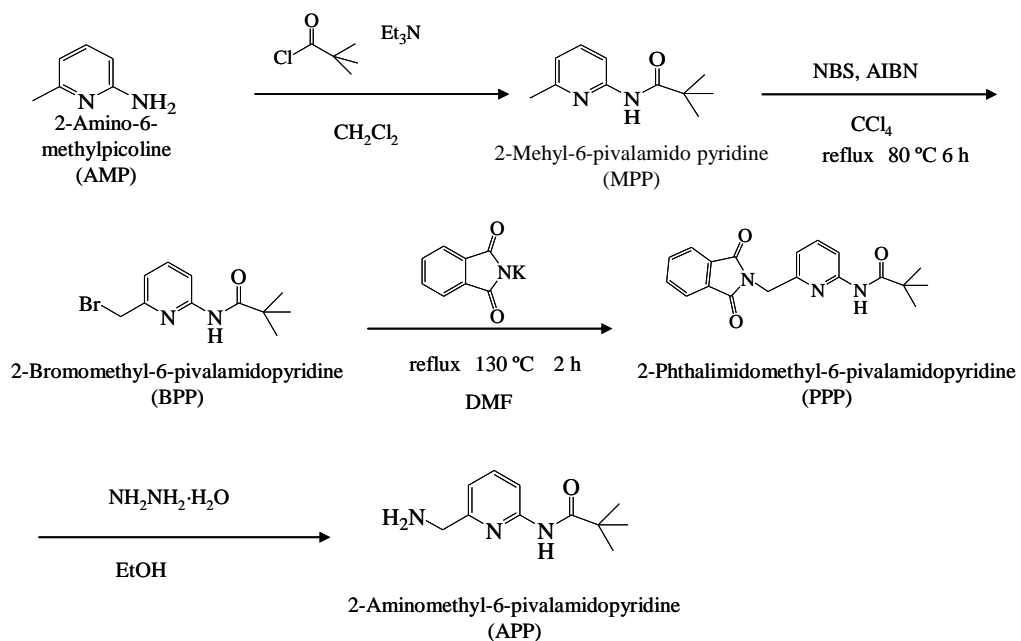
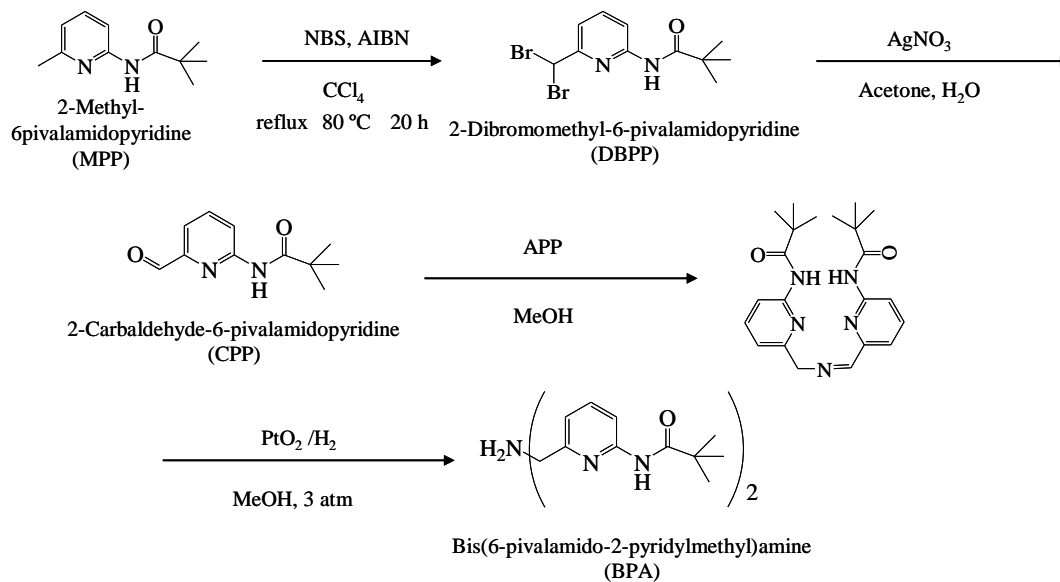


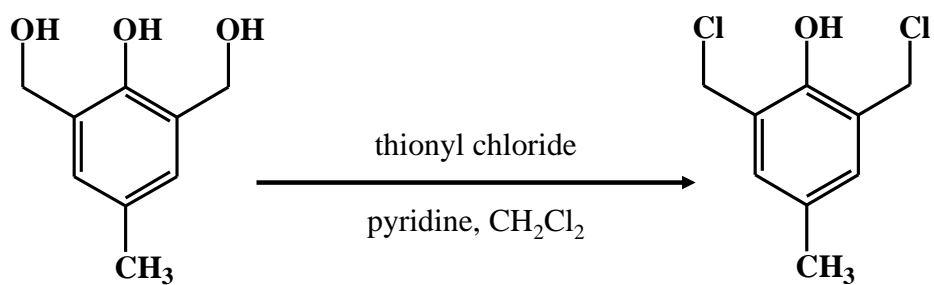
Figure 6-11. Cyclicvoltammograms of diiron complex SAM-modified Au electrode in 0.1 M NACF_3SO_3 aq. at r.t.^{1a)}



Scheme 6-1. Synthesis of APP (17).

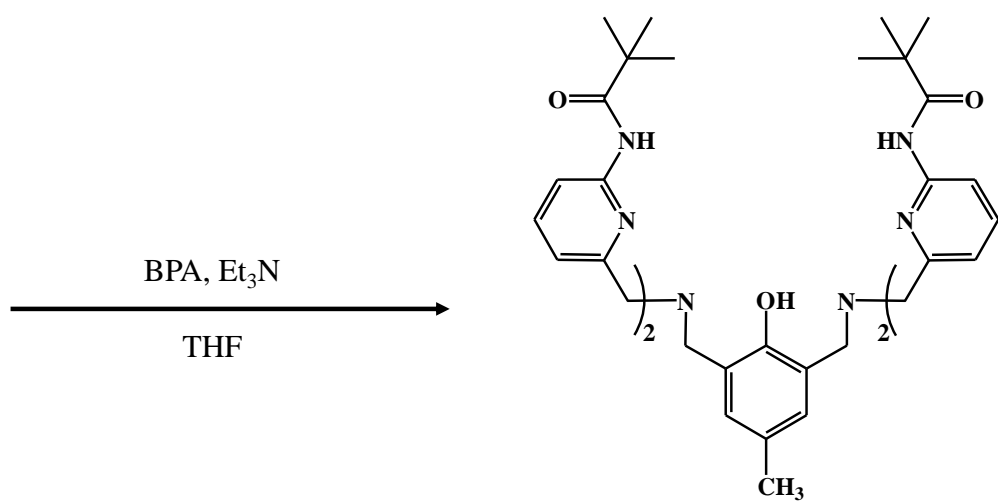


Scheme 6-2. Synthesis of BPA (20).



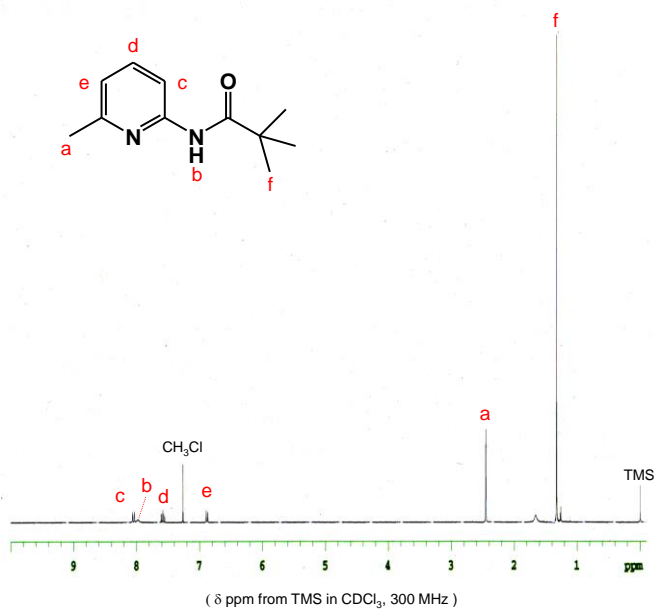
2,6-Bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol

2,6-Bis(chloromethyl)-*p*-cresol (BCC)



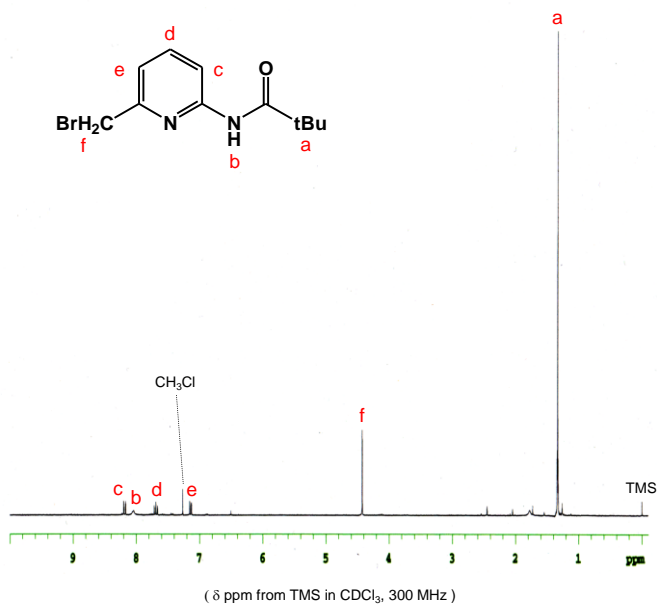
2,6-[Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-Methylphenol (TPPMP)

Scheme 6-3. Synthesis of TPPMP (22).



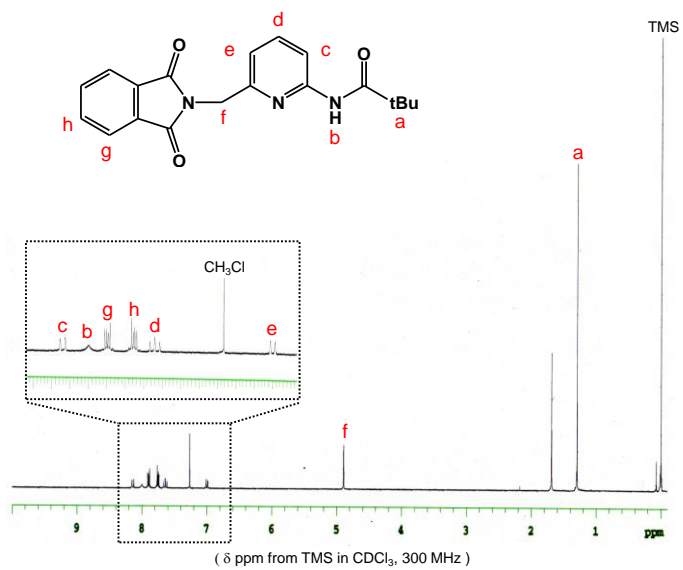
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	2.45
b	7.98
c	8.05
d	7.57
e	6.88
f	1.32

Figure 6-12. ^1H -NMR spectrum of MPP (14).



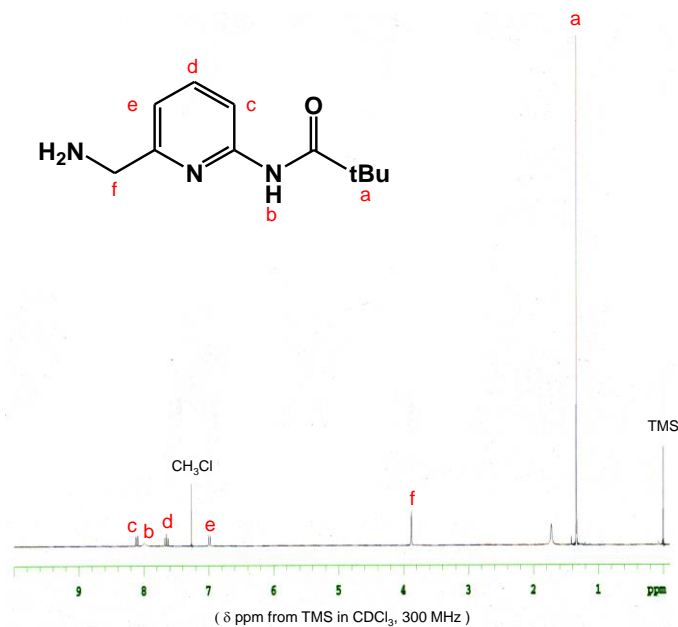
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	1.32
b	8.04
c	8.18
d	7.69
e	7.13
f	4.42

Figure 6-13. ^1H -NMR spectrum of BPP (15).



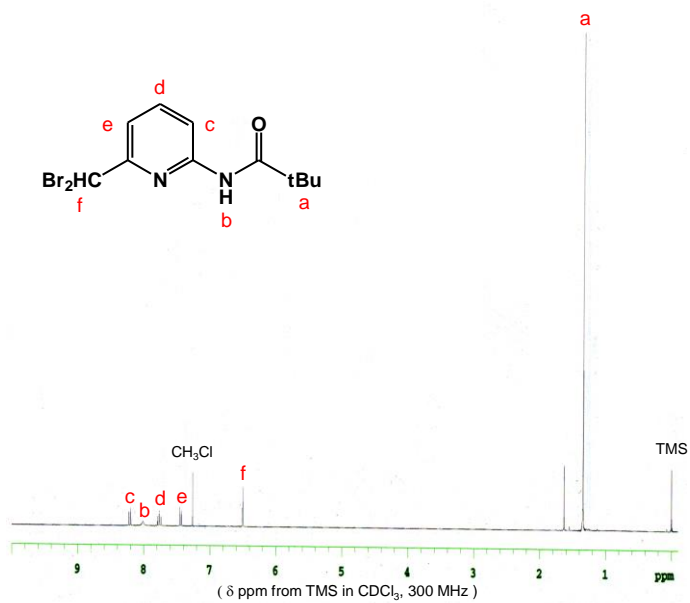
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	1.29
b	7.99
c	8.13
d	7.64
e	6.99
f	4.89
g	7.89
h	7.75

Figure 6-14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PPP (16).



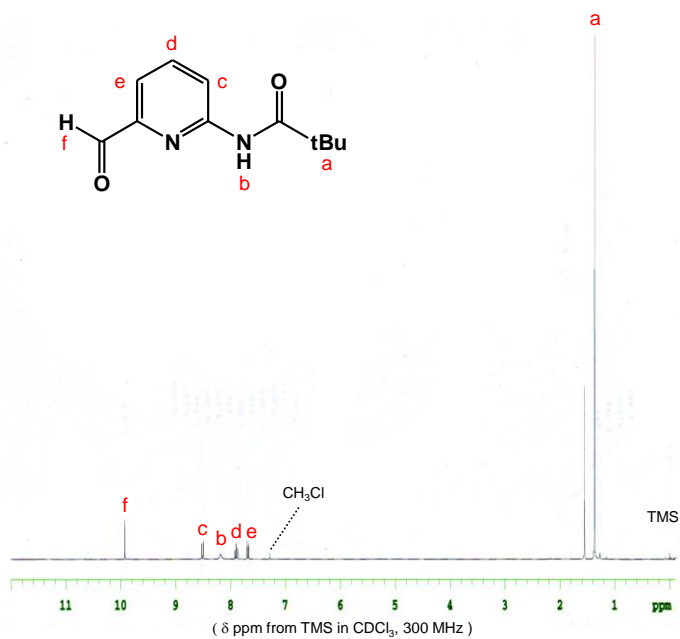
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	1.33
b	7.99
c	8.10
d	7.65
e	6.99
f	3.87

Figure 6-15. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of APP (17).



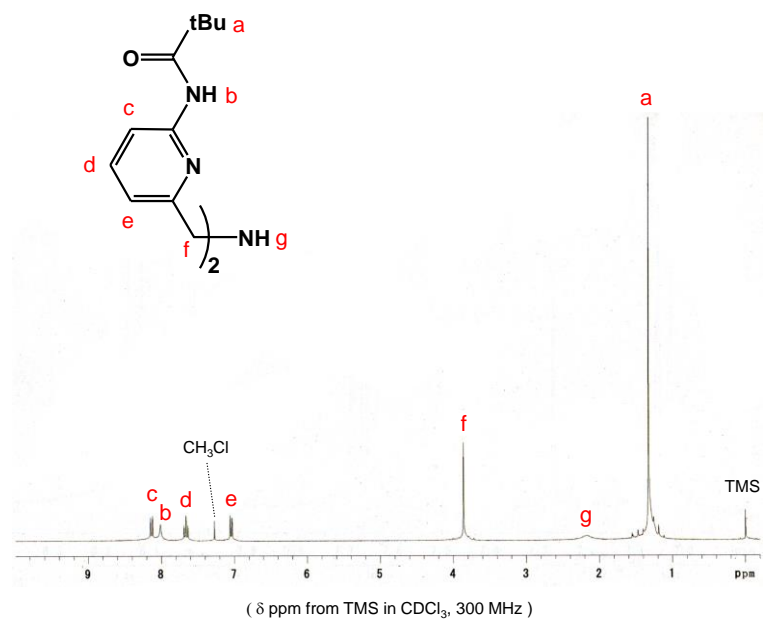
assignment	δ ppm from TMS in CDCl ₃ , 300 MHz
a	1.34
b	8.01
c	8.21
d	7.76
e	7.44
f	6.49

Figure 6-16. ¹H-NMR spectrum of DBPP (18).



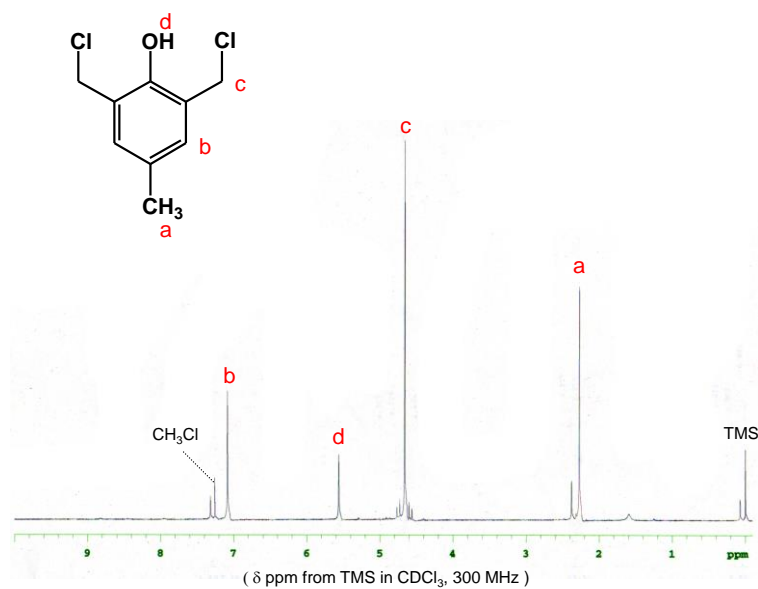
assignment	δ ppm from TMS in CDCl ₃ , 300 MHz
a	1.36
b	8.18
c	8.50
d	7.89
e	7.68
f	9.92

Figure 6-17. ¹H-NMR spectrum of CAPP (19).



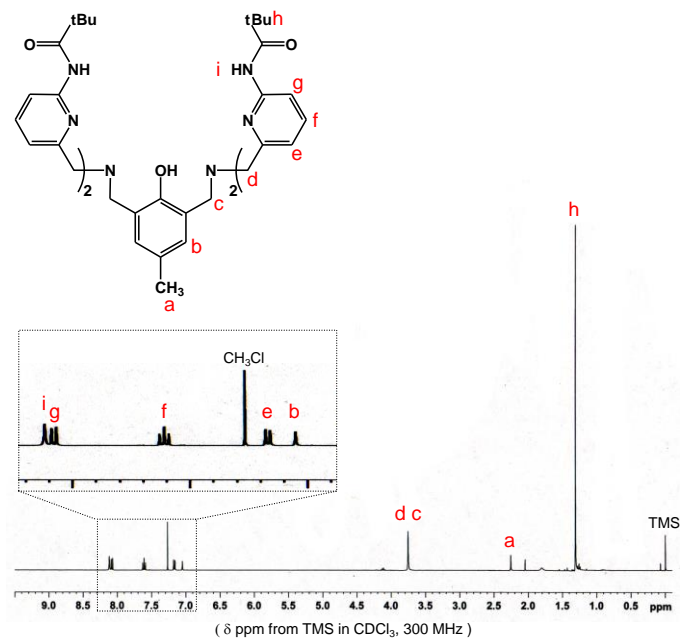
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	1.32
b	8.00
c	8.13
d	7.66
e	7.04
f	3.86
g	2.17

Figure 6-18. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BPA (**20**).



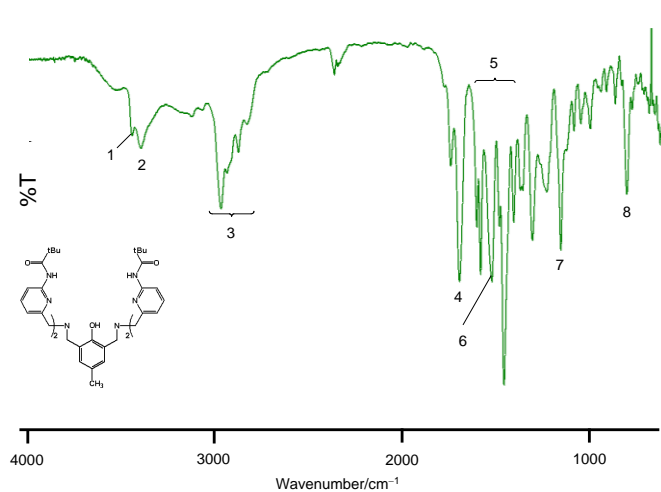
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	2.27
b	7.08
c	4.66
d	5.56

Figure 6-19. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BCC (**21**).



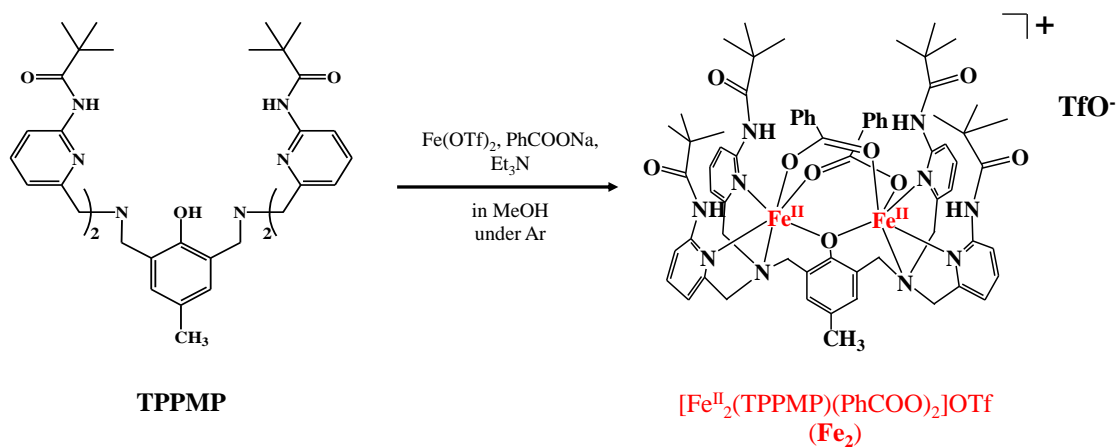
assignment	δ ppm from TMS in CDCl_3 , 300 MHz
a	2.25
b	7.04
c	3.75
d	3.75
e	7.17
f	7.60
g	8.07
h	1.31
i	8.11

Figure 6-20. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TPPMP (22).

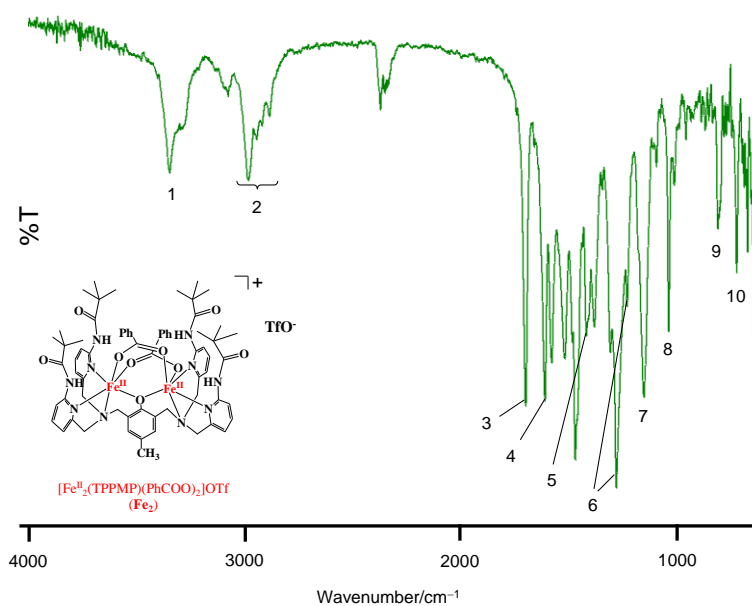


	wavenumber/ cm^{-1}	vibration mode
1	3437	ν (phenol O-H)
2	3391	ν (amide N-H)
3	2963, 2932, 2825, 2871	ν (C-H)
4	1692	ν (amide C=O)
5	1599, 1578, 1479, 1453, 1402	absorption band of pyridyl backbone
6	1518	δ (amide II N-H)
7	1150	ν (amine C-N)
9	800	δ (amine N-H)

Figure 6-21. FT-IR spectrum of TPPMP (22).



Scheme 6-4. Synthesis of $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]\text{OTf}$ (Fe_2).



	wavenumber/cm ⁻¹	vibration mode
1	3334	ν (amide N-H)
2	2971, 2934, 2909, 2874	ν (C-H)
3	1692	ν (amide C=O)
4	1603	ν_{as} (benzoate COO)
5	1400	ν_{s} (benzoate COO)
6	1273, 1224	ν (C-F)
7	1147	ν (amine C-N)
8	1032	ν (OTf S=O)
9	804	δ (amine N-H)
10	719	δ (benzoate C-H)

Figure 6-22. FT-IR spectrum of Fe_2 .

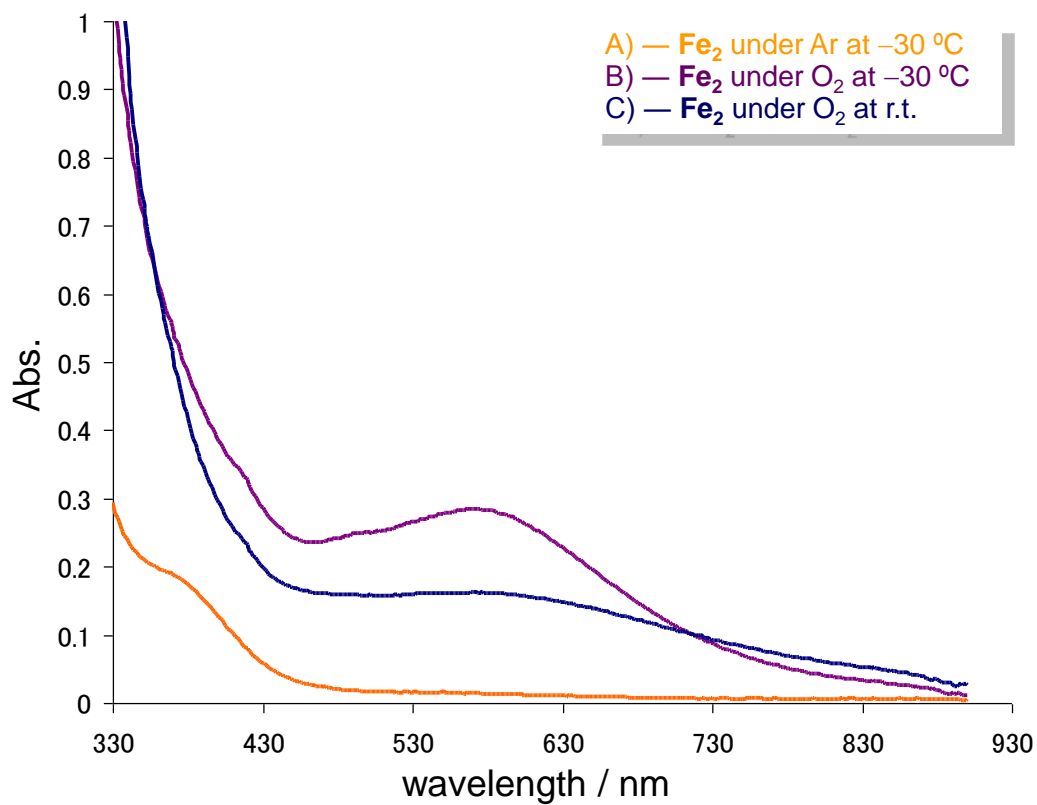


Figure 6-23. UV-vis. spectra of Fe_2 ; solvent: acetone, conc.: 0.1 mM. temp.: $-30\text{ }^\circ\text{C}$. A) Spectrum of Fe_2 under Ar at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, B) Spectrum of Fe_2 under O_2 at $-30\text{ }^\circ\text{C}$, and C) Spectrum of Fe_2 under O_2 at r.t.

Table 6-1. UV-vis. spectral data of Fe_2 ; solvent: acetone, conc.: i) 0.1 mM, ii) 0.2 mM. temp.: $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	
	i) $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]\text{OTf}$	ii) $[\text{Fe}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]\text{ClO}_4$ (1)
A.	364	370
B.	572	581
C.	569	568

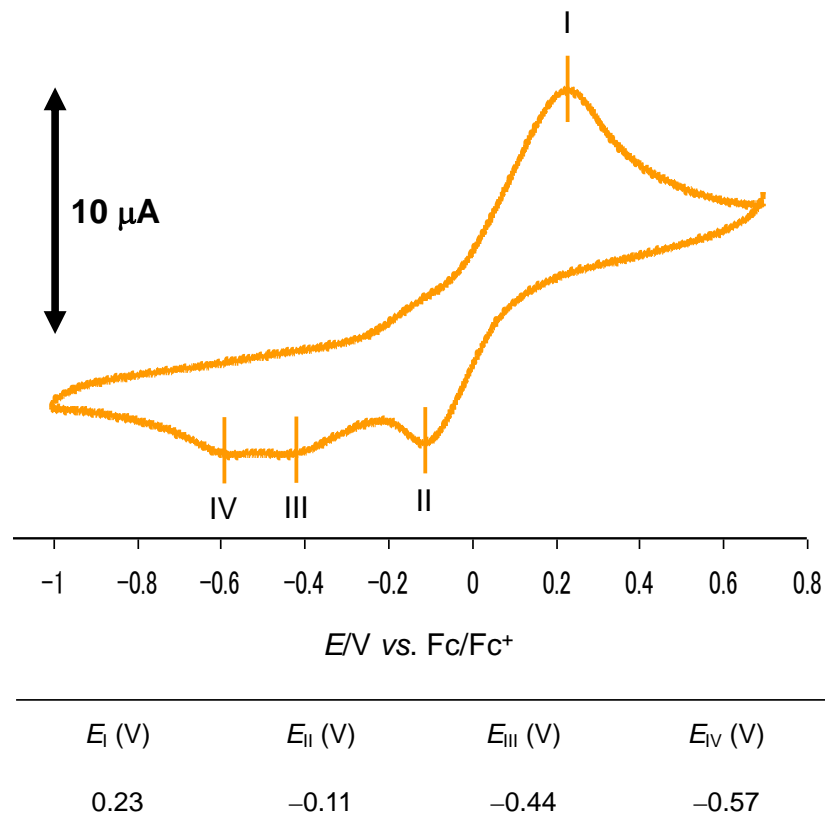


Figure 6-24. Cyclic voltammogram of 1 mM Fe_2 in CH_2Cl_2 soln. RE: Ag/Ag^+ , CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M TBAP, scan rate: 0.1 V s^{-1} .

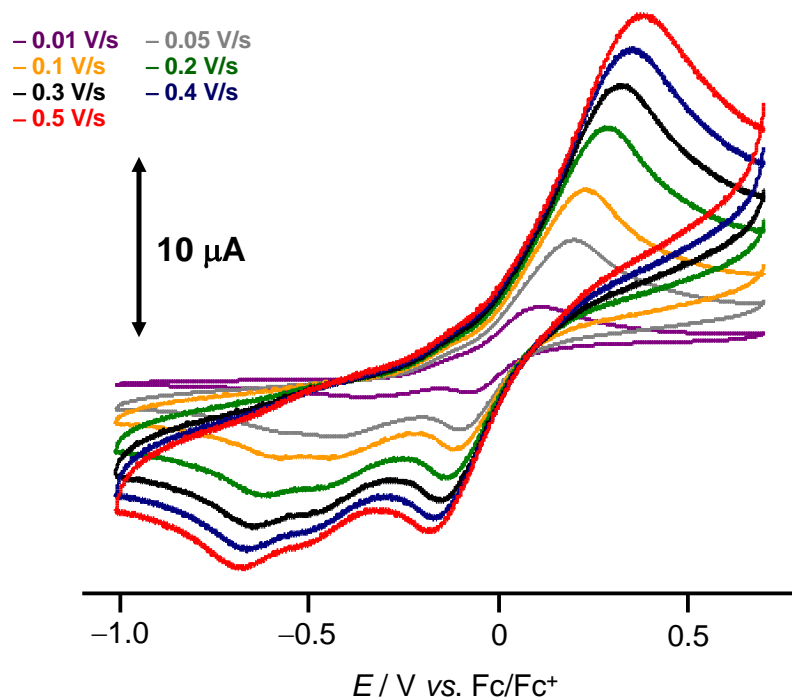
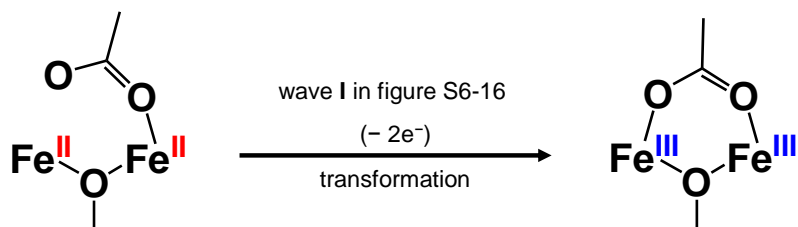
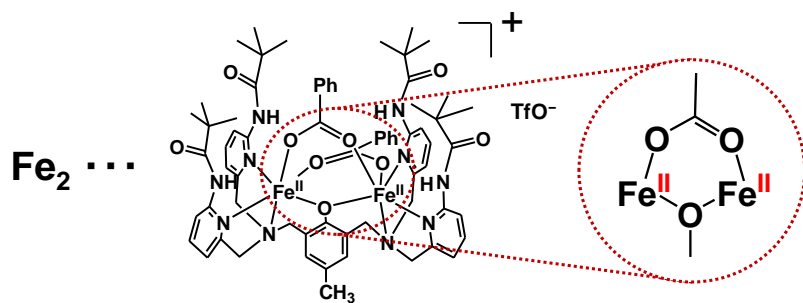
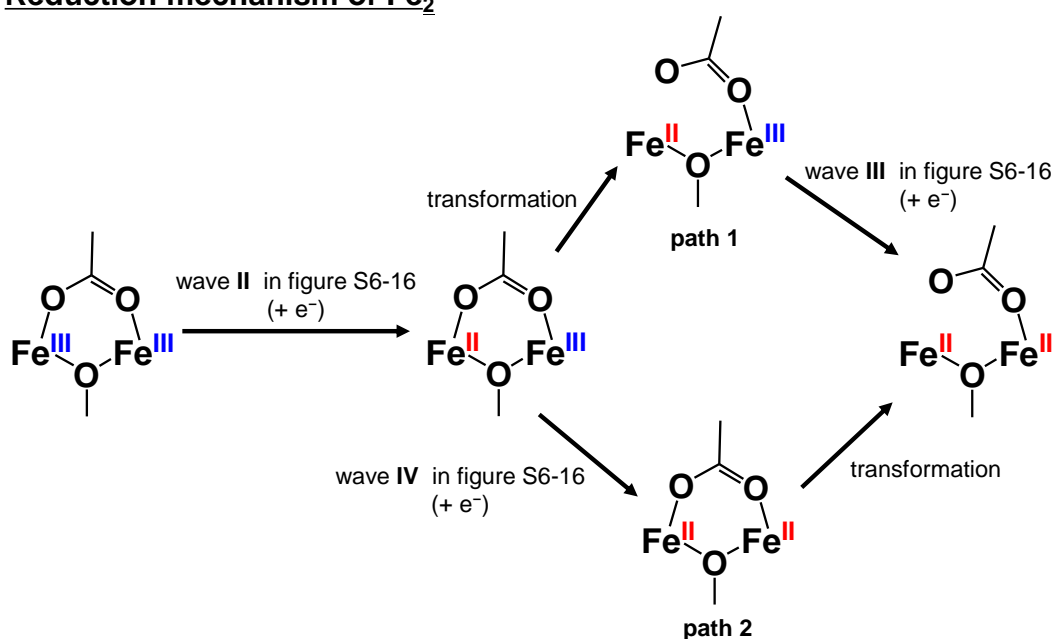


Figure 6-25. Cyclic voltammograms of 1 mM Fe_2 in CH_2Cl_2 soln. RE: Ag/Ag^+ , CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M TBAP, scan rate: $0.01 \sim 0.5 \text{ V s}^{-1}$.

Oxidation mechanism of Fe₂



Reduction mechanism of Fe₂



Scheme 6-5. Possible oxidation and reduction mechanisms of Fe₂ based on a previous report.^{1b)}

Table 6-1. Crystal parameters of **Fe₂**.

[Fe ^{II} ₂ (TPPMP)(PhCOO) ₂]TfO · 2MeOH	
Formula	C ₇₀ H ₇₉ F ₃ Fe ₂ N ₁₀ O ₁₄ S
Formula Weight	1485.20
Crystal Color, Habit	yellow, block
Crystal Dimensions / mm	0.300 × 0.100 × 0.100
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>a</i> / Å	23.245(4)
<i>b</i> / Å	13.124(2)
<i>c</i> / Å	25.607(4)
α , deg	-
β / deg	112.486(2)
γ , deg	-
<i>V</i> / Å ³	7218(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc.} / g cm ⁻³	1.367
μ (Mo K α), cm ⁻¹	5.078
Reflection/Parameter Ratio	18.27
Total no. of reflections measured	55329
No. of unique reflectios	16464
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2.00 σ (<i>I</i>))	0.0722
<i>R</i> (All reflection)	0.1001
<i>wR</i> 2 (All reflection)	0.2085
Goodness of Fit Indicator	1.078
Maximum peak in Final Diff. Map / e Å ⁻³	1.54
Minimum peak in Final Diff. Map / e Å ⁻³	-0.39

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

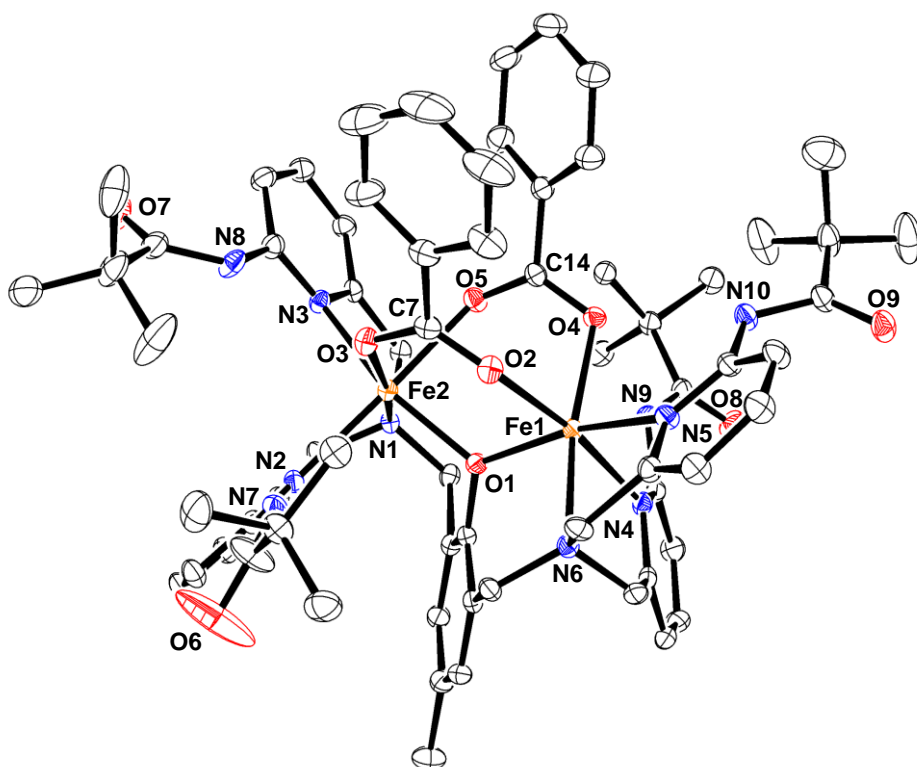


Figure 6-26. Crystal structure of the cation part of Fe_2 , showing 30% probability thermal ellipsoids. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

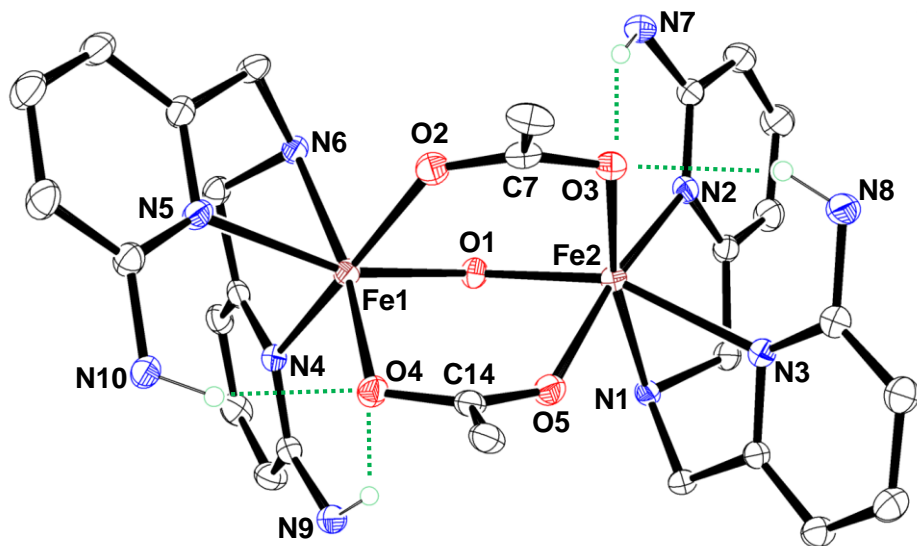


Figure 6-27. Crystal structure of the diiron core of Fe_2 , showing 30% probability thermal ellipsoids. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 6-2. Selected bond lengths of **Fe₂**.

	Bond lengths (Å)		Bond lengths (Å)
Fe1----Fe2	3.4894(9)		
Fe1-O1	2.027(3)	Fe2-O1	2.006(3)
Fe1-O2	2.169(3)	Fe2-O3	2.096(3)
Fe1-O4	2.075(3)	Fe2-O5	2.197(3)
Fe1-N4	2.256(4)	Fe2-N1	2.193(3)
Fe1-N5	2.260(3)	Fe2-N2	2.263(3)
Fe1-N6	2.187(3)	Fe2-N3	2.235(3)

Table 6-3. C-O Bond lengths of bridged benzoate and distance between pivalamide nitrogen and bridged benzoate oxygen.

Carboxylate C-O	Bond lengths (Å)	Hydrogen bond	Lengths (Å)
C7-O2	1.245(5)	N7----O3	3.152(4)
C7-O3	1.286(5)	N8----O3	2.942(5)
C14-O4	1.289(5)	N9----O4	3.149(5)
C14-O5	1.238(5)	N10----O4	2.883(4)

Table 6-4. Selected bond angles of **Fe₂**.

	Bond angles (deg)		Bond angles (deg)
O1-Fe1-O2	86.47(11)	O1-Fe2-O3	103.39(11)
O1-Fe1-O4	104.18(10)	O1-Fe2-O5	86.22(10)
O1-Fe1-N4	87.81(11)	O1-Fe2-N1	88.50(11)
O1-Fe1-N5	161.02(11)	O1-Fe2-N2	96.71(11)
O1-Fe1-N6	87.40(10)	O1-Fe2-N3	157.01(10)
O2-Fe1-O4	85.08(11)	O3-Fe2-O5	85.18(11)
O2-Fe1-N4	171.73(10)	O3-Fe2-N1	168.10(12)
O2-Fe1-N5	85.80(12)	O3-Fe2-N2	100.48(11)
O2-Fe1-N6	94.38(11)	O3-Fe2-N3	93.82(12)
O4-Fe1-N4	102.12(11)	O5-Fe2-N1	95.19(10)
O4-Fe1-N5	92.39(10)	O5-Fe2-N2	172.79(10)
O4-Fe1-N6	168.33(11)	O5-Fe2-N3	80.17(10)
N4-Fe1-N5	97.83(12)	N1-Fe2-N2	78.35(11)
N4-Fe1-N6	79.39(11)	N1-Fe2-N3	74.57(12)
N5-Fe1-N6	75.95(11)	N2-Fe2-N3	94.90(11)

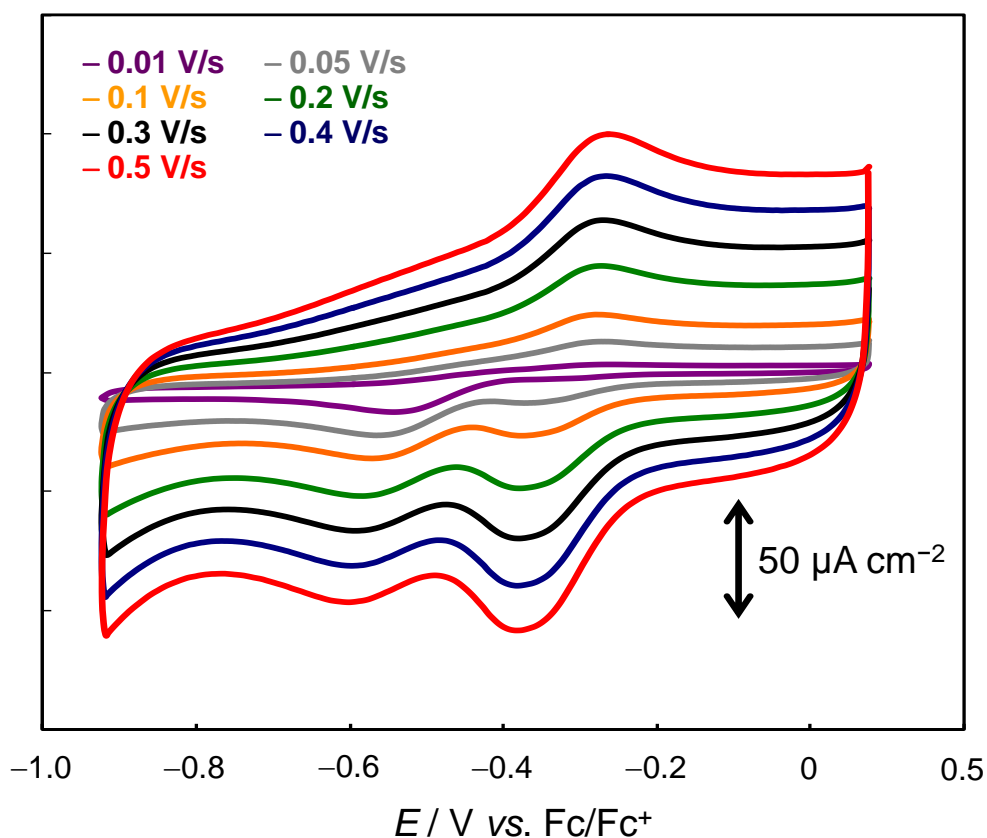


Figure 6-28. Cyclic voltammogram of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aq. (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, scan rate: $0.01 \sim 0.5 \text{ V s}^{-1}$). The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc^+ was measured in MeCN soln. with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ of Fc/Fc^+ was found to be at 425 mV vs. Ag/AgCl.

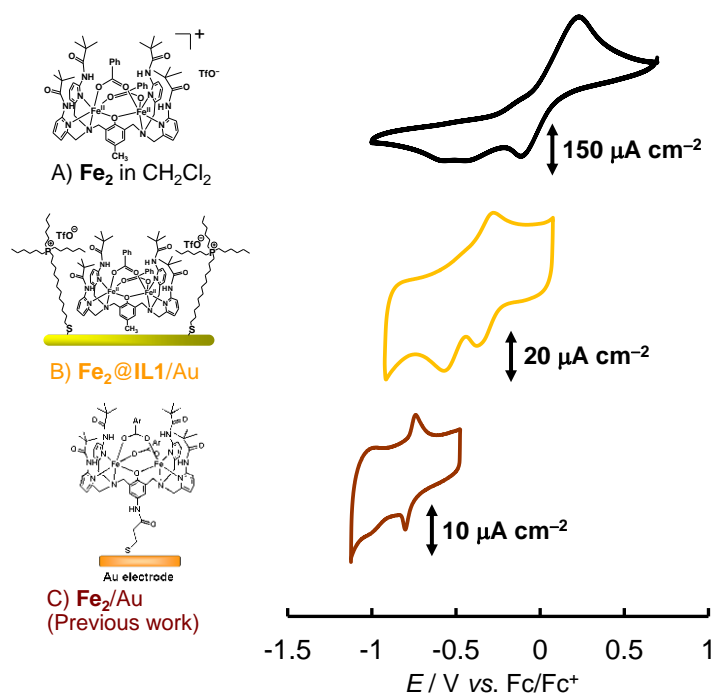


Figure 6-29. Comparison of cyclic voltammograms among (A) Fe_2 in 0.1 M TBAP CH_2Cl_2 soln. (RE: Ag/Ag $^+$, CE: Pt wire, scan rate: 0.1 V s^{-1}), (B) $\text{Fe}_2@IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aq. (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, scan rate: 0.1 V s^{-1}), and (C) Fe_2/Au in 0.1 M NaOTf aq. (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, scan rate: 0.05 V s^{-1}).^{1a)} The redox potential ($E_{1/2}$) of Fc/Fc^+ was measured in MeCN soln. with 0.1 M TBAP (vs. Ag/AgCl at 0.1 V s^{-1}). The $E_{1/2}$ of Fc/Fc^+ was found to be at 425 mV vs. Ag/AgCl.

Table 6-5. Comparison of redox potentials among Fe_2 in CH_2Cl_2 soln., $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$, and Fe_2/Au (previous work)^{1a)} (vs. Fc/Fc^+).

sample	E_{pa} (V)	E_{pc1} (V)	E_{pc2} (V)
A) Fe_2 in CH_2Cl_2	0.23	-0.11	-0.44 ~ -0.57
B) $\text{Fe}_2@IL1/\text{Au}$	-0.29	-0.36	-0.56
C) Fe_2/Au	-0.75	-0.81	-1.01

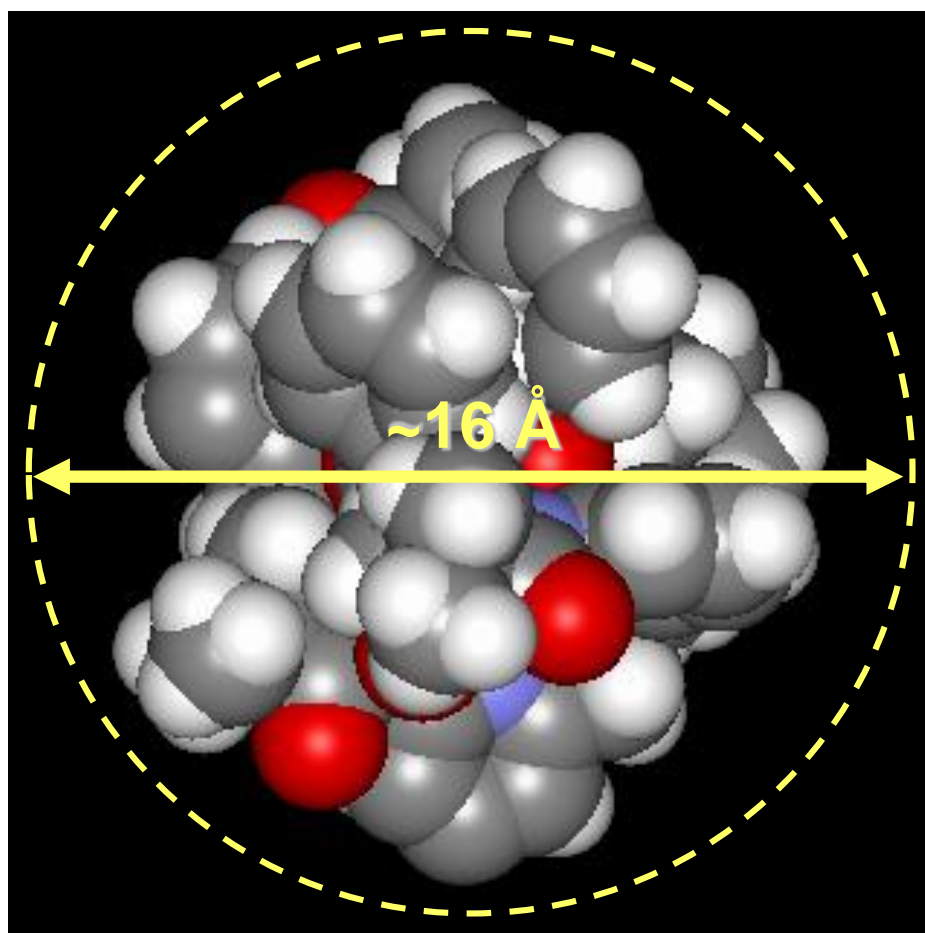


Figure 6-30. CPK model of $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TPPMP})(\text{PhCOO})_2]^+$.

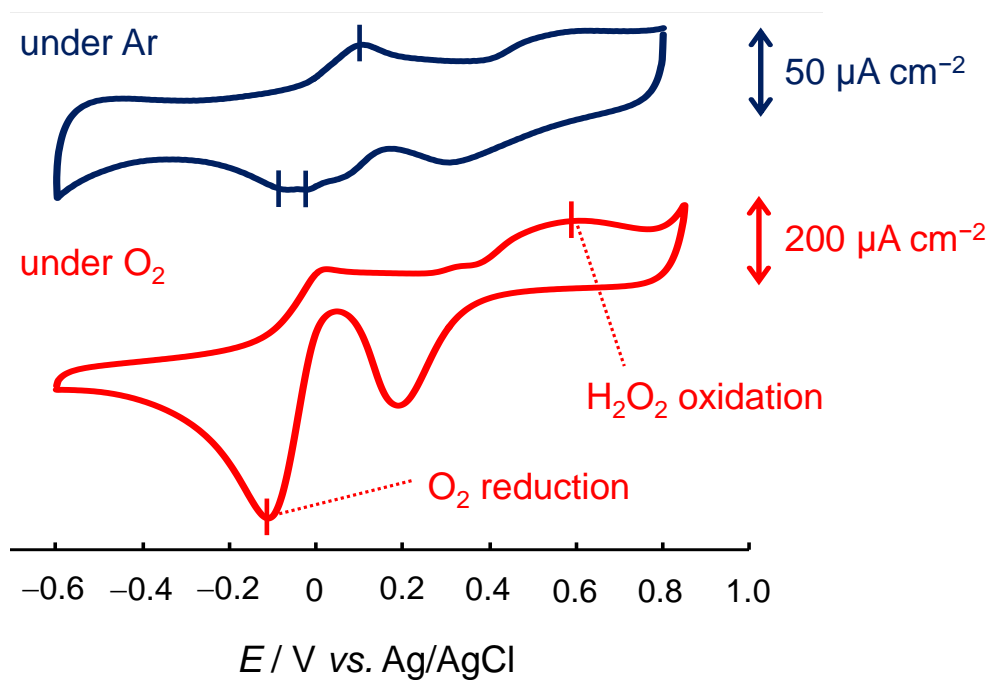


Figure 6-31. Cyclic voltammograms of Fe₂@IL1/Au under Ar (blue) and O₂ (red) conditions (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO₄ aq., scan rate: 0.1 V s⁻¹).

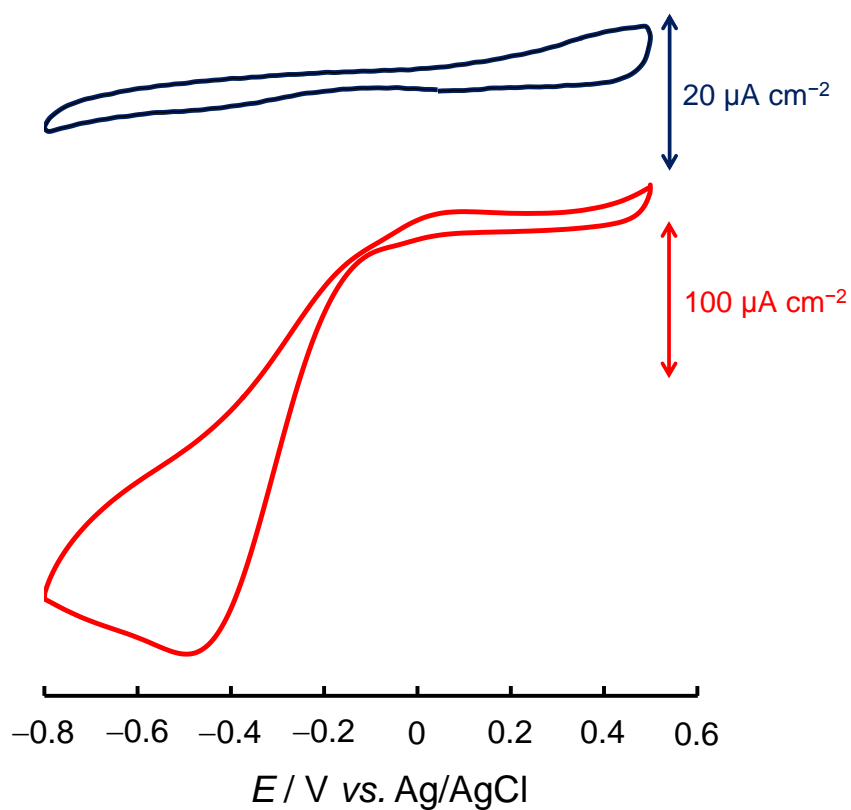


Figure 6-32. Cyclic voltammograms of IL1/Au under Ar (blue) and O₂ (red) conditions (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO₄ aq., scan rate: 0.1 V s⁻¹).

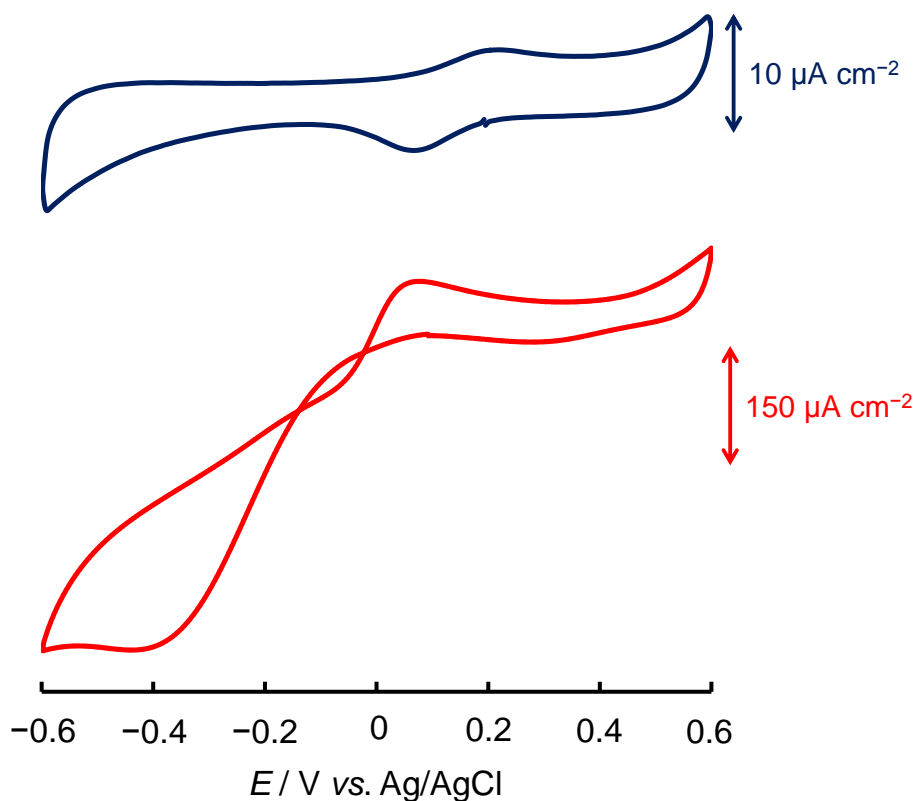


Figure 6-33. Cyclic voltammograms of $\text{Fe}_2@IL2/Au$ under Ar (blue) and O_2 (red) conditions (RE: Ag/AgCl , CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO_4 aq., scan rate: 0.1 V s^{-1}).

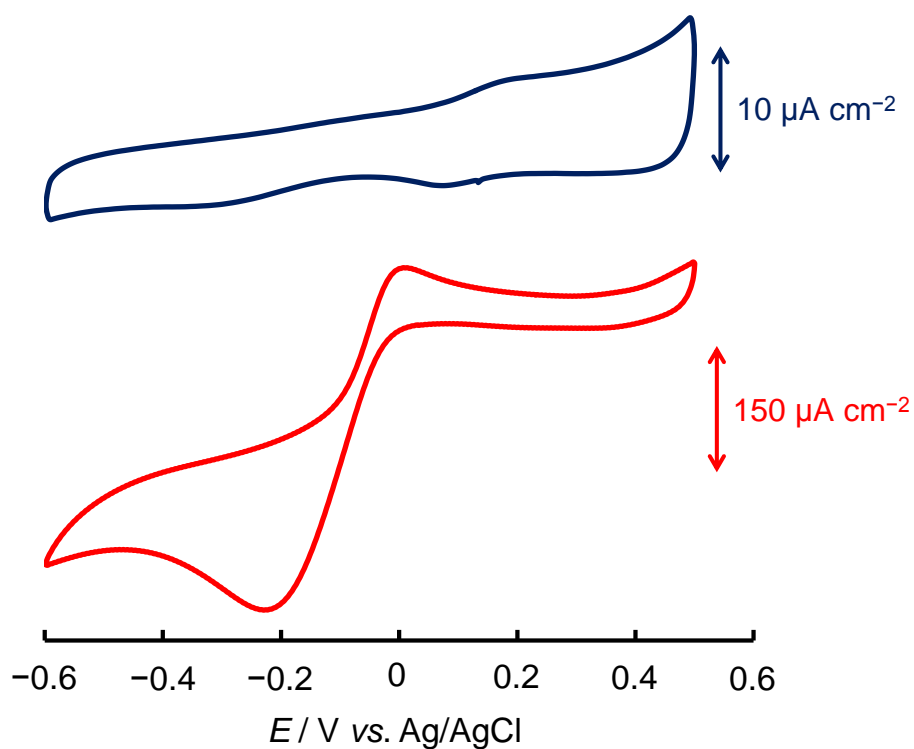


Figure 6-34. Cyclic voltammograms of $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ under Ar (blue) and O_2 (red) conditions (RE: Ag/AgCl , CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO_4 aq., scan rate: 0.1 V s^{-1}).

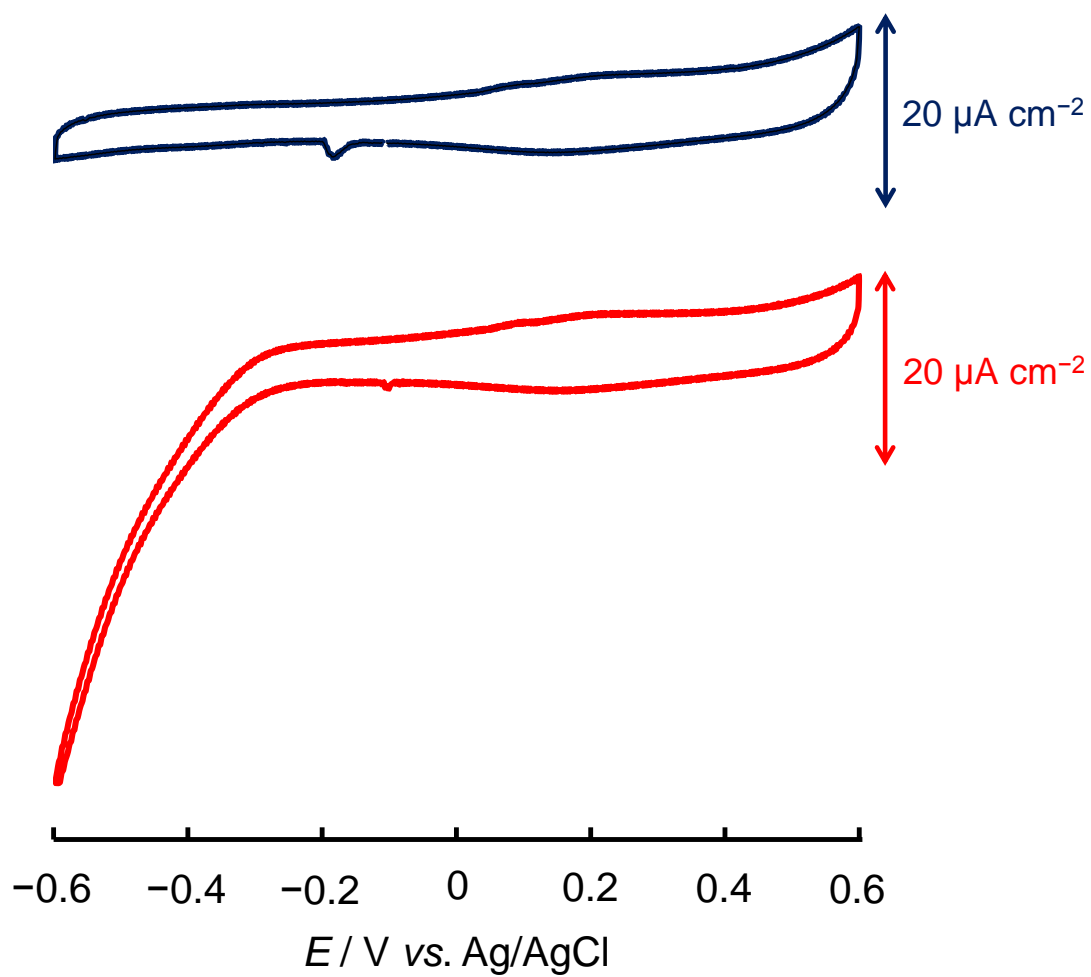


Figure 6-35. Cyclic voltammograms of **IL2**/Au under Ar (blue) and O_2 (red) conditions (RE: Ag/AgCl, CE: Pt wire, electrolyte: 0.1 M NaClO_4 aq., scan rate: 0.1 V s^{-1}).

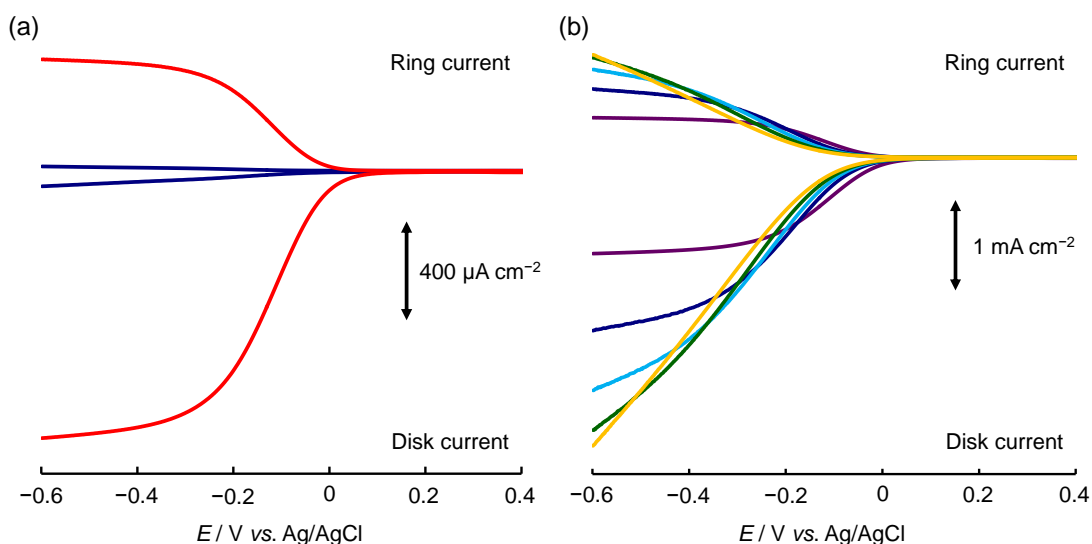


Figure 6-36. (a) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = 5 mV s^{-1} , rotation rate = 100 rpm, ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Red and blue lines were measured under Ar and O_2 atmospheres, respectively. (b) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution under O_2 atmosphere (scan rate = 5 mV s^{-1} , ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Rotation rate = 100 rpm (purple lines), 400 rpm (blue lines), 900 rpm (sky blue lines), 1600 rpm (green lines), 2500 rpm (orange lines).

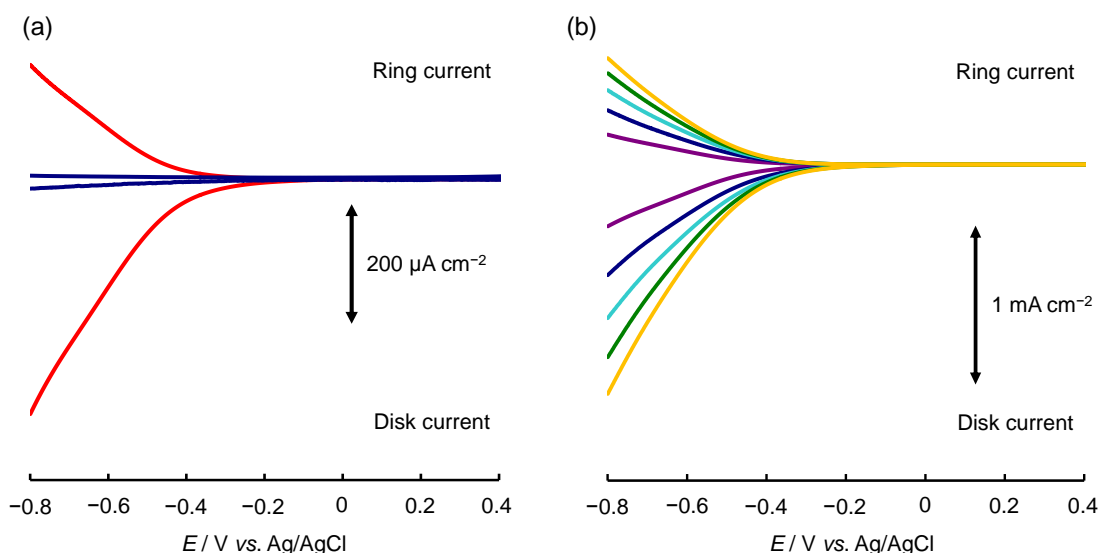


Figure 6-37. (a) Disk and ring current densities vs. disk potential of $IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = 5 mV s^{-1} , rotation rate = 100 rpm, ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Red and blue lines were measured under Ar and O_2 atmospheres, respectively. (b) Disk and ring current densities vs. disk potential of $IL1/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution under O_2 atmosphere (scan rate = 5 mV s^{-1} , ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Rotation rate = 100 rpm (purple lines), 400 rpm (blue lines), 900 rpm (sky blue lines), 1600 rpm (green lines), 2500 rpm (orange lines).

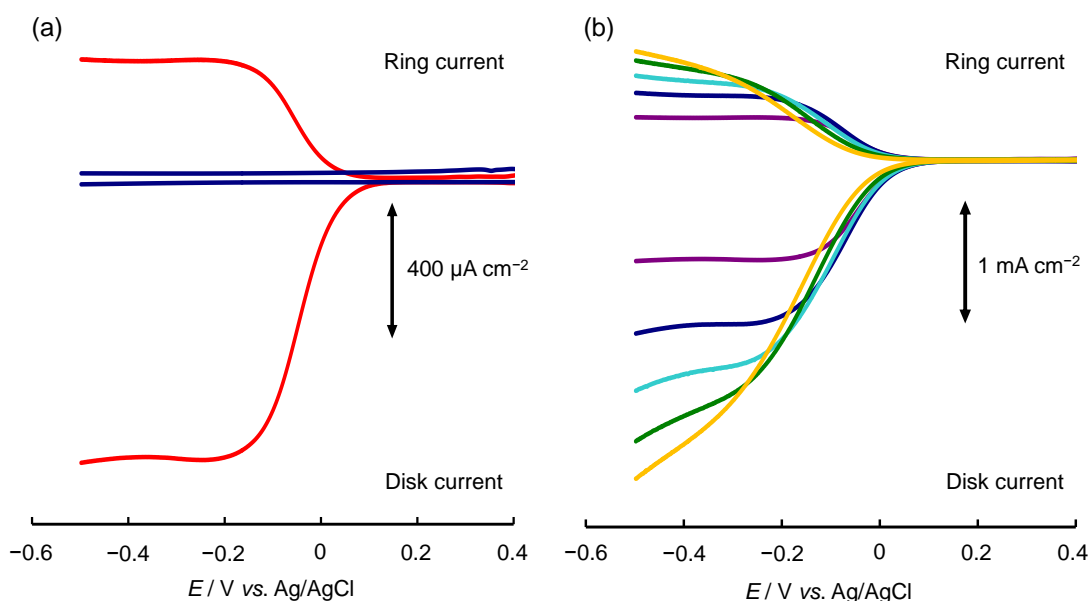


Figure 6-38. (a) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = 5 mV s^{-1} , rotation rate = 100 rpm, ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Red and blue lines were measured under Ar and O_2 atmospheres, respectively. (b) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution under O_2 atmosphere (scan rate = 5 mV s^{-1} , ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Rotation rate = 100 rpm (purple lines), 400 rpm (blue lines), 900 rpm (sky blue lines), 1600 rpm (green lines), 2500 rpm (orange lines).

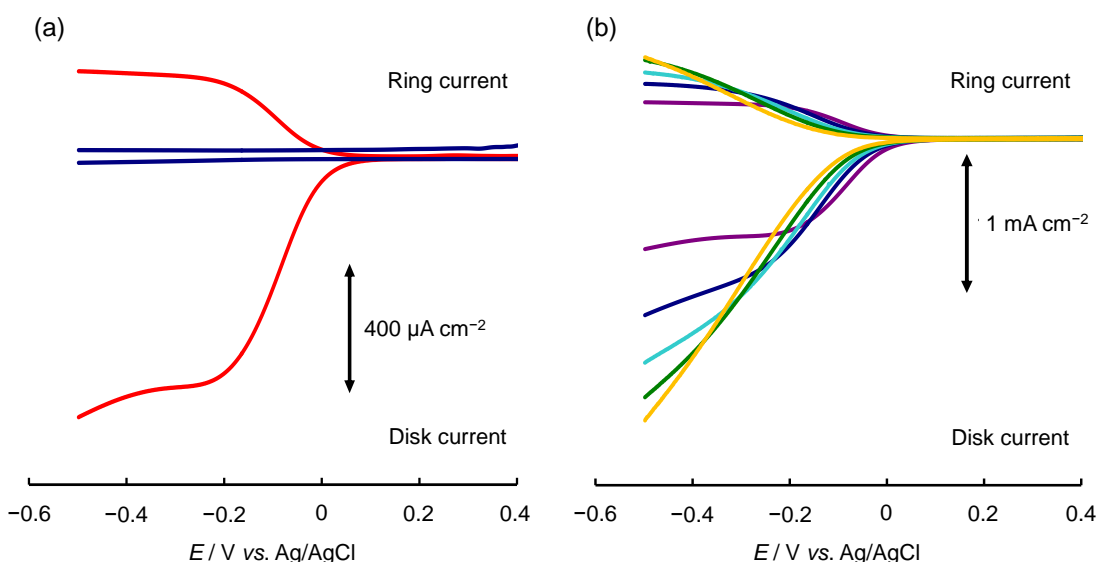


Figure 6-39. (a) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution (scan rate = 5 mV s^{-1} , rotation rate = 100 rpm, ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Red and blue lines were measured under Ar and O_2 atmospheres, respectively. (b) Disk and ring current densities vs. disk potential of $\text{Fe}_2@poly-IL2/Au$ in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution under O_2 atmosphere (scan rate = 5 mV s^{-1} , ring potential = 1.0 V vs. Ag/AgCl in order to oxidize H_2O_2). Rotation rate = 100 rpm (purple lines), 400 rpm (blue lines), 900 rpm (sky blue lines), 1600 rpm (green lines), 2500 rpm (orange lines).

第7章：総括

本研究では、イオン液体の薄膜層が有する特異的な空間と電極表面という電子授受が可能な反応場に着目し、新たなナノスケールの反応場と成りうる系を提案した (Figure S1-15, 16)。こうした反応場は新たなデバイス開発への足がかりになると考えられる。

第2章及び、第3章ではこのような反応場を構築するために、ジスルフィド部位を有するホスホニウム型及び末端オレフィンを有するアンモニウム型イオン液体を新規に合成した。これらのジスルフィド部位を有するイオン液体は Au-S 結合を可能としており、Au 電極表面に単分子膜として修飾可能である。これらのイオン液体は $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR (ATR)、ESI-TOF-MS 測定によって同定した。さらに、合成したジスルフィド部位を有するイオン液体を Au 電極上に修飾したところ、FT-IR (RAS)、CV 測定及び、LSV 測定から、イオン液体が Au 電極上に単分子膜として修飾されたことが示唆された。ホスホニウム型イオン液体を修飾した Au 電極の FT-IR (RAS) 測定では、Au 電極上にイオン液体を修飾することでジスルフィドが開裂する前の状態のよりも *trans* 配座のアルキル鎖が増加したことが示唆された。また、各イオン液体を修飾した Au 電極の LSV 測定では、Au-S の還元脱離波が観測されたことから、修飾されたイオン液体が Au-S 結合を介していることが示唆された。また、その還元脱離に伴う電気量より、イオン液体の表面被覆率を見積もったところ、ホスホニウム型では $9.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ 、アンモニウム型では $2.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。これらの値はそれぞれのイオン液体分子の大きさから理論的に求めた最大被覆率よりも小さなものであり、イオン液体修飾電極上には外来分子を導入可能な空間が存在していることが示唆された。

第4章及び、第5章では種々の電荷を有する錯体をイオン液体修飾電極上へ導入することで、電極上でのイオン液体単分子膜の特性について議論した。各種錯体を導入したイオン液体修飾電極の CV 測定では、各々の錯体の酸化還元波を観測しており、その電位が均一系溶液中における錯体の酸化還元電位に近いことが明らかとなった。この結果から、イオン液体修飾電極は比較的均一系に近い環境を導入した錯体分子に対して与えることが示唆された。さらに、第4章における CV-SEIRAS 測定より、修飾したイオン液体と錯体分子の間には少なくとも静電的な相互作用が働いていることが示唆された。その一方で、両章を通して、電気的に中性、マイナス、プラスの電荷を有した錯体が導入されていることや、特に、第5章における Co 錯体を導入したイオン液体修飾電極の CV 測定前後の IR (RAS) 測定の結果から、イオン交換的な機構や静電的な相互作用以外にも錯体をイオン液体修飾電極上へ導入するための要因が存在することが示唆された。以上の結果を基に、我々は、第3章で示唆されたイオン液体修飾電極上の分子導入可能な空間に錯体が閉じ込められる形式で固定化されているのではないかと考えた。また、第5章において電極上に固定された Co 錯体は選択的な NO 捕捉能を有しており、この化学的特性が固定後も維持されていることが明らかとなり、NO 濃度 160 ppb 以下という非常に限られた範囲ではあるが、水溶液中の NO 濃度を定

量的に検出可能であることが示唆された。従って、Co 錯体を導入したイオン液体修飾電極は NO センサー材料への応用が期待される。

第 6 章ではイオン液体修飾電極上へ酸素捕捉能を有する非へム型鉄二核錯体を修飾した。錯体が修飾されたことは IR-RAS 測定及び、鉄二核錯体導入したイオン液体修飾電極の CV 測定によって確認した。特に、CV 測定では、鉄二核錯体の $\text{Fe}_2(\text{II}, \text{II/III}, \text{III})$ に由来する酸化還元波を錯体自身の均一系溶液中における酸化還元電位と非常に近い電位に観測しており、過去に単分子膜として同様の鉄二核錯体を Au 電極上へ修飾した報告とは異なる結果を得た。さらに、CV 測定によって鉄二核錯体が導入されたイオン液体修飾電極の酸素との反応性について検討したところ、酸素の還元に伴う触媒電流が観測された。この際観測された触媒電流は 0 V vs. Ag/AgCl 付近から観測され、同様の鉄二核錯体を単分子膜として Au 電極上へ修飾した報告に比べ、0.4 V ほど正電位側で酸素の還元を触媒していることが示唆された。この結果は、鉄二核錯体が第 4 章、第 5 章で導入された錯体と同様に均一系に近い環境で電極上に導入されたためであると考えられ、過去の報告とは異なり電極と錯体間に直接化学結合を形成させることなく、Au 電極上に導入したことが大きく影響していると考えた。また、この酸素還元能を回転リング-ディスク電極を利用した電気化学測定によって評価したところ、酸素還元に関与する見かけの電子数を 3.1 と見積もることができ、一部酸素の 4 電子還元が触媒されていることが明らかとなった。さらに、錯体を修飾した後に、電極上のイオン液体を架橋することによって、その電子数は 3.4 となり、より 4 電子還元過程が支配的になる傾向を示した。第 6 章で用いた錯体は均一系では不安定であるが、極低温 (-30°C) でのみ酸素を捕捉可能であり、過去に単分子膜として電極表面に修飾した際には酸素の 2 電子還元を触媒するのみにとどまっていた。従って、イオン液体修飾電極は不安定な分子を安定化させるだけでなく、分子材料が有する潜在的な能力を引き出す機能を備えていることが示唆された。

第 4 章から第 6 章の結果より、イオン液体修飾電極には、必ずしも常に発現する機能性ではないが、以下の 5 点に要約される機能性が期待できる。

- ①固定化したい分子の構造を改良することなく電極上に固定することを可能とする。
- ②固定化したい分子の電荷に依らず電極上に固定することを可能とする。
- ③分子の物理化学的な性質を均一系に近い状態で電極上に固定することを可能とする。
- ④室温、大気中では不安定な分子を安定に電極上に固定することを可能にする。
- ⑤電極上に固定化された分子の潜在能力を引き出すことを可能とする。

まず初めに、①～③に関しては、電極上のイオン液体を疎に修飾することで生じるスペースへ外来分子をそのまま導入することで実現された機能性であると考えられる。また、比較的立体障害の大きなイオン液体を用いたことで、一度そのスペースへ導入された外来分子が流出することを防ぐことができたと考えている。さらに、本研究で用いたイオン液体には静電的な相互作用だけでなく、疎水的な相互作用を及ぼす部位

が存在しており、こうした種々の相互作用も外来分子を電極上に固定化することに寄与していると考えられる。次に、④に関しては、上述の疎水的相互作用による水分子などからの保護や、比較的狭い空間に外来分子を固定化することで、分子の分解に関わる構造変化が抑制されていることが起因しているものと考えられる。最後に、⑤に関しては、電極から固定化された分子への迅速な電子供給に加えて、④にみられる分子の安定化や構造変化の抑制によって、活性の高い中間体状態からの分解が抑制されることで、本来進行することがない触媒反応のサイクルが進行できるようになったためであると考えている。

以上の研究結果と考察から、本テーマが提唱するイオン液体修飾電極を利用した機能性分子の電極修飾法は、分子の物理化学的性質を大幅に変化させることなく電極上に導入するための方法として非常に有用性の高い戦略であると考えられる。また、イオン液体、特にイミダゾリウム型以外のイオン液体を化学結合を通して電極などの材料表面に修飾した報告は数が少なく、学術的にも先見性のある研究テーマであると考えられる。

著者発表の論文

第4章

“A phosphonium-type ionic liquid-modified Au electrode: a new platform for entrapping functional molecules on substrate surfaces”

T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda

Chem. Commun., 2013, **49**, 10184.

第5章

“Immobilization of a Cobalt(III) Complex Possessing a Selective Nitric Oxide Capturing Ability onto an Ionic Liquid-modified Au Electrode: Reactivity of the Electrode toward Nitric Oxide”

T. Kitagawa, T. Yano, T. Inomata, T. Ozawa, and H. Masuda

Chem. Lett., 2016, **45**, DOI:10.1246/cl.151199.

第6章

“Immobilization of a non-heme diiron complex encapsulated in an ammonium-type ionic liquid layer modified on an Au electrode: reactivity of the electrode for O₂ reduction”

T. Kitagawa, J. Nishino, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda

Chem. Commun., 2016, DOI:10.1039/c5cc10263d.

謝辞

本研究は名古屋工業大学小澤・猪股研究室において、大学院工学研究科未来材料創成工学専攻博士後期課程の研究として行ったものであります。本研究において適切な御指導をしていただいた小澤智宏准教授ならびに、猪股智彦准教授に対して深く感謝の意を表すとともに、謹んで御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、日頃より御助言、御指導していただいた、小澤・猪股研究室の増田秀樹教授、和佐田裕子特任助教に厚く御礼申し上げますとともに、日頃からいろいろと御便宜を図ってくださった谷山八千代技官、天野浩子さん、Tan Hong Ingさんに深く御礼申し上げます。

また、表面増強赤外分光測定 (SEIRAS) において御世話になりました北海道大学触媒化学研究所の大澤雅俊教授ならびに、本林健太助教に厚く御礼申し上げます。

そして、3年間の大学院生活をともにした、鈴木達也博士、片山精氏、西野隼平氏、後藤博紀氏、立松涼氏、永井琢也氏、中川恵太氏、秦野真由香氏、横井健太郎氏、そして日々の実験をともにした小澤・猪股研究室の皆様にご深く感謝いたします。

最後になりましたが、学生生活を全面的に支えてくださった両親にご深く感謝の意を表します。

2016 年 3 月

北川 竜也

