

京都大学	博士（工学）	氏名	石井 浩介
論文題目	Electric double layers at ionic liquid-related liquid liquid interfaces studied via molecular dynamics simulations and interface-selective experimental techniques（イオン液体が関与する液液界面の電気二重層：分子動力学シミュレーションと界面選択的な実験手法による解析）		
（論文内容の要旨） 本論文は、イオン液体（IL）が関与する液液界面構造の界面電位差依存性を分子動力学計算（MD）、および中性子反射率測定（NR）などの界面選択的な実験手法によって調べた研究をまとめたものであり、序論、本論 5 章、および結論で構成されている。 序論では、液液界面に形成する電気二重層構造（EDL）および、界面電位差を制御しない液液界面に形成するプロテインナノレイヤー（PNL）構造、イオン液体の重水素化の過去の研究例を取り上げ、本論における研究の背景について解説している。 第 1 章から第 3 章では、IL 水（W）界面と F W 界面の EDL を MD と NR を用いて解析している。 第 1 章では、界面電位差を制御可能な液-液二相系の MD 手法を新規に構築し、界面電位差を制御した IL W 界面を調べた初めての研究について述べている。IL W 界面の IL 側において、イオン多層構造が形成するものの、電位遮蔽は第一イオン層内で完了しており、第二層以降はほとんど遮蔽に寄与しないことを示している。界面における IL イオンの配向を解析することで、ゼロ電荷電位（pzc）において IL イオンの親水基は水側へ、疎水基は弱く IL 側へ配向し、界面電位差を pzc から変化させると、IL イオンの双極子の寄与によりそれらの傾向がより顕著になることを明らかにしている。また、pzc において IL イオンの疎水基が IL 側へ強く配向しなかったことから、配向・配座エントロピー利得や複数の長鎖アルキル基および第二イオン層の立体障害が疎水基の配向に影響していることの示唆を得ている。 第 2 章と第 3 章では、界面電位差を制御したフルオラス溶媒（F） W 界面の EDL について NR（第 2 章）と MD（第 3 章）を用いて調べている。 第 2 章では、液液界面における電気化学測定が可能な NR セルを新たに開発している。pzc を含む測定したすべての界面電位差において、F W 界面の F 側に IL イオンが正吸着し IL リッチ層が形成されることを見出している。このことから、従来の EDL モデル（Gouy-Chapman モデル）では説明できない EDL 構造が F W 界面において形成されることを明らかにしている。さらに、NR と電気毛管測定の結果を組み合わせることで、F W 界面における IL イオンと F 分子の組成の定量解析に成功している。EDL 中の IL イオンと F 分子の組成は、疎油性かつ親フッ素性という F 分子の特異な性質により大きく増減することを見出している。これらの結果から、IL のような有機塩が形成する EDL 構造を正確に記述するには、有機溶媒 W 界面の EDL において過去に提唱されているイオン体積だけでなく、分子間相互作用も考慮する必要があることを明らかにしている。 第 3 章では、第 1 章で構築した MD 手法を用いて、第 2 章の NR で用いたものより極性が大きい F が形成する F W 界面を解析している。この F W 界面では、第 2 章とは逆に、pzc で IL イオンが負の			

京都大学	博士（工学）	氏名	石井 浩介
吸着を示すことを見出している。この違いから、F W 界面への IL イオンの吸着挙動を F 分子の極性で調整可能であるとの示唆を得ている。界面電位差を変化させると、界面第一層に IL イオンが monolayer-like な構造を形成し、さらに界面第二層に F 分子層が発達することを明らかにし、界面第二層においても F 分子が界面濃縮を示すことを明らかにしている。IL イオンの F W 界面での配向は、IL イオンの親水部と疎水部ともに IL W 界面における配向と類似しており、液液界面における IL イオンの配向は、イオン多層構造の第二層イオン層の立体障害ではなく、配向・配座エントロピー利得や複数の長鎖アルキル基の立体障害で決定づけられることを明らかにしている。 第 4 章では、F W 界面の界面電位差を制御することで、液液界面における細胞培養の足場となるプロテインナノレイヤー (PNL) の構造と力学的性質を多様化させることに成功している。第 2 章と第 3 章の結果から、界面電位差によって F W 界面 F 側の EDL 組成を変化させることで、PNL へ多様な分子間相互作用を与えられるとの着想を得ている。第 2 章で構築した電気化学液液界面 NR により、界面電位差が PNL を構成するタンパク質の吸着量を変化させることを定量的に解析し、さらに新たなセルを開発することで電気化学液液界面の界面粘弾性測定を可能とし、界面電位差が PNL の粘弾性を劇的に変化させることを明らかにしている。さらに、界面電位差を交互に変化させることで、PNL の粘弾性を可逆的にスイッチできることを見出している。これらの先駆的な実験により、液液界面における PNL の構造および力学的性質は、界面電位差により可逆的にスイッチ可能であるという新たな概念を提唱している。 第 5 章では、四級ホスホニウム IL カチオンの 1 ステップ重水素化法を開発している。その手法によりアルキル鎖長を問わず、IL アニオンをアミドイオンとする四級ホスホニウム系 IL を高い重水素化率 (最大 97%) で重水素化できることを示している。また、その手法が大スケール (>10 g) の合成にも適用できることを示している。さらに、IL カチオン中のアルキル鎖の各部位における反応速度定数と活性化エネルギーを解析することで、α 位および β 位の重水素率は、それぞれ、反応で使用する貴金属触媒とホスホニウム原子との静電反発および立体障害などのエントロピックな要因によって決定されていることを明らかにしている。IL アニオンをハロゲンイオンにした場合には、触媒とハロゲンイオンが強く相互作用することで、ハロゲンイオンが触媒毒となりうるという新たな知見を得ている。また、重水素化率の異なる IL の γ 線耐性を精査することで、重水素化率が高いほど四級ホスホニウム IL カチオンの γ 線耐性が向上することを見出している。このような高効率重水素化法の開発およびその反応機構の解明は、NR などを用いた四級ホスホニウム系 IL の物理化学研究を加速する上で非常に重要である。 結論では、本論文中で得られた成果について要約している。			