

氏名（本籍） ^{かね こ こうたろう}金子 恒太郎（新潟県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第 1119 号
学位授与の日付 2022 年 3 月 19 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 親水性イオン液体の各種材料に対する相互作用とその応用

論文審査委員 （主査）教授 酒井 秀樹
教授 有光 晃二 准教授 酒井 健一
准教授 中山 泰生 教授 倉持 幸司
教授 野口 昭治

論文内容の要旨

イオン液体は「室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる液体」と定義されている。イオン液体は広義には 100 ℃ 以下、狭義には室温（25 ℃）で液体として存在しているものになる（室温イオン液体）。様々なカチオン種とアニオン種のもものが報告されており、その組み合わせによって親水性や疎水性といった性質を変えることができる。イオン液体の一般的な特徴としては、低融点（結晶化しにくい）、高い熱安定性、難揮発性、高イオン伝導性、ならびに広い電位窓などがあり、物性や機能の任意なデザインが可能である。そのためにイオン液体は、反応溶媒、電解質材料、潤滑剤、あるいは熱伝導流体など多数の応用例が報告されている。

金属材料分野への応用を指向し、疎水性イオン液体を用いた潤滑剤、反応溶媒、あるいは帯電防止剤等への検討が数多くなされているが、親水性イオン液体に関する検討はほとんど行われてこなかった。また、金属表面と親水性イオン液体との相互作用に関する報告も少ない。金属加工分野をはじめとする表面処理分野においては、化学構造と吸着性との相関を始めとした理論的知見は今もって希求されており、新たな材料の創出においてその相互作用を解明することは大きな意義を持つ。

一方、生体材料分野では、親水性イオン液体を用いた電子顕微鏡の試料前処理剤（導電性付与剤）等への応用例が報告されている。この中で、親水性イオン液体は生体材料への高い浸透性と適合性を有することが示されているが、その作用機構は未解明であった。生体材料の特性上、健康や地球環境に与える影響を解明することは不可欠であり、

生体材料との相互作用を理解、解明することは必然である。

そこで本研究では、先行研究において生体材料への高い浸透性と適合性、酵素安定化効果、ならびに低腐食性などの特性が報告されている水素結合性官能基を有するアンモニウム塩型の親水性イオン液体に着目した。親水性イオン液体と金属との相互作用に関する基礎的な知見として、親水性イオン液体の化学構造と金属材料との吸着特性を明らかにすることを本研究の第一の目的とし、水溶液中における親水性イオン液体の吸着現象を評価した。次に、潤滑剤分野での応用を考慮し、金属材料に対する様々なしゅう動条件下における動摩擦係数を測定した。親水性イオン液体の吸着特性と潤滑特性との関連性を検討し、親水性イオン液体の潤滑機構を明らかにして、実産業への応用に寄与することを本研究の第二の目的とした。さらに、生体材料分野への応用を指向し、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。親水性イオン液体と細胞膜との相互作用機構を明らかにすることが本研究の第三の目的であり、その結果は、化粧品、医薬部外品、医薬品、バイオマテリアル等への応用に繋がる有用な知見になると期待される。

第1章「序論」

イオン液体の定義と性質を概説した。また、イオン液体の金属材料分野ならびに生体材料分野への応用に関する過去の研究例やその重要性について内容を整理した。その上で、親水性イオン液体の理論的知見の必要性と実産業への応用について言及した。以上を踏まえて、本学位論文の着想に至った経緯と意義、目的を示した。

第2章「親水性イオン液体の金属材料との相互作用」

親水性イオン液体の金属（金属酸化物）／水溶液界面での相互作用を解明するため、吸着特性を評価した。金属（金属酸化物）への有機化合物の吸着特性は有機化合物中の官能基や溶液の pH、温度等で大きく変化する。そこで、親水性イオン液体のカチオン構造およびアニオン構造の違いによる吸着特性を評価するため、両者にヒドロキシ基を有する親水性イオン液体を合成し、エネルギー散逸測定機能を付与した水晶振動子マイクログラフ（QCM-D）法を用いて、酸化鉄に対する吸着挙動を評価した。

親水性イオン液体の吸着質量を評価した結果、カチオン構造中にヒドロキシ基を有するイオン液体は、比較物質（ヒドロキシ基を有さないイオン液体等）よりも吸着質量が大きくなった。さらに、カチオン構造中のヒドロキシ基の数が増えるにつれて、吸着質量は増加した。また、原子間力顕微鏡（AFM）によるフォースカーブ測定より、ヒドロキシ基をカチオン構造中に有するイオン液体は、酸化鉄の表面に高い密度で吸着膜を形成することが明らかとなった。さらに、X線光電子分光法（XPS）の結果から、カチオン構造中にヒドロキシ基を有するイオン液体は酸化鉄の表面に物理吸着していることが示された。

次に、異なるアニオン構造を有する親水性イオン液体についても検討した。その結果、カチオン種の構造（ヒドロキシ基を有する構造）が同じであれば、吸着質量はアニオン

種の構造に関わらずほぼ同等であった。一方、二価のアニオンであるリンゴ酸とヒドロキシ基を有する二つのカチオンで構成されたイオン液体については、その吸着質量は一価アニオンの場合の約 1.8 倍であった。

親水性イオン液体は静電相互作用によって水中で負に帯電した酸化鉄表面に吸着し、さらには、金属酸化物の表面ヒドロキシ基と水素結合を形成することで、高い吸着性を示したと考えられる。また、金属酸化物の表面電荷が負の場合、アニオン種の構造の違いは、カチオン種の構造の違いよりも吸着質量への影響が小さいことがわかった。

第 3 章 「親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価」

第 2 章で用いたヒドロキシ基を有する親水性イオン液体および比較物質を用いて、酸化鉄基板上での動摩擦係数を測定した。なお、酸化鉄の基板をこれらの水溶液に浸した状態で測定を行った。親水性イオン液体は、従来、水溶性潤滑剤として使用される親水性化合物（比較物質）よりも吸着質量が大きく、密な吸着膜を形成できることから、高い潤滑効果を発現することを期待した。本章では、水平直線往復しゅう動運動方式（パウデン式ボールオンプレート方式）の摩擦試験装置を用いて、荷重依存、速度依存、回数依存、温度依存のしゅう動条件下における摩擦特性を検討した。

親水性イオン液体を含む水溶液中での動摩擦係数は、添加剤無添加の場合、あるいは比較物質（ヒドロキシ基を有さないイオン液体等）を添加した場合よりも小さくなった。つまり、本研究で使用した親水性イオン液体の摩擦低減効果を確認した。親水性イオン液体の吸着質量は比較物質のそれよりも大きくなったことから、摩擦低減効果も高くなったと考えられる。さらに、荷重依存性や回数依存性の結果も考慮すると、二価のアニオンであるリンゴ酸とヒドロキシ基を有する二つのカチオンで構成されたイオン液体が最も高い潤滑性を示した。第 2 章の結果もあわせて考察すると、高い潤滑性は、①十分に大きな吸着質量、②水和を伴う吸着膜の高い粘弾性、ならびに③境界潤滑条件下での吸着分子の比較的高い配向性によることが示唆された。これらの結果は、親水性イオン液体が水溶性潤滑剤を始め、金属や酸化物の表面処理剤としての潜在性を期待させるものである。

第 4 章 「親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用」

親水性イオン液体は蒸気圧が極めて低いために真空中でも蒸発せず、さらに高いイオン導電性も有するため、電子顕微鏡の試料前処理剤（導電性付与剤）として利用されている。しかし、親水性イオン液体と生体膜（リン脂質二重膜）の相互作用に関しては、報告例が少ない。そこで本研究では、親水性イオン液体と生体膜の相互作用を検証する目的で、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。具体的には、気水界面に展開したジパルミトイルホスファチジルコリン（DPPC）単独での単分子膜あるいは DPPC とコレステロールの混合単分子膜の表面圧面積等温線を測定し、親水性イオン液体の添加効果を検証した。また、リポソームを構成する二分子膜に対する蛍光異方性測定を行った。

表面圧面積等温線の測定から、親水性イオン液体を下層液に添加することで、分子占有面積は高面積側にシフトすることがわかった。また、このシフト幅はコレステロールのモル分率が0.2のときに最大となった。親水性イオン液体を下層液に添加すると、膜物質のパッキングが疎となり、膜の弾性率が低下する(あるいは膜の柔軟性が上昇する)ことも示された。これらの結果は、DPPC単独系あるいはDPPC-コレステロール混合系に関する蛍光異方性測定の結果によっても裏付けられた。親水性イオン液体はかさ高い構造を有していること、およびヒドロキシ基を有するカチオンとスルホン基を有するアニオンがこれら膜物質と相互作用することに起因して、膜のパッキングが疎になったと考えられる。コレステロールのモル分率が0.2の組成は、細胞膜での組成に近く、本研究で用いた親水性イオン液体と生体膜との相互作用が強くなることを予見する。以上の知見は、親水性イオン液体と生体膜との相互作用に関する基礎科学的な理解に資するばかりでなく、機能性材料の合理的な設計を可能にすることが期待される。

以上、本論文では親水性イオン液体の金属材料(酸化鉄)に対する相互作用、および生体材料(リン脂質とコレステロールからなる単分子膜)との相互作用に焦点をあててきた。イオン液体はすでに様々な産業分野への応用が検討され、その一部は実際に工業化されている。本研究での検討結果は、親水性イオン液体に関する基礎科学的な知見になったばかりでなく、新たな応用分野の開拓にも資することが期待される。

論文審査の結果の要旨

イオン液体とは、室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる液体のことを言う。イオン液体の特徴としては、低融点、難揮発性、高イオン伝導性などがあり、カチオンとアニオンの組み合わせにより物性や機能の任意なデザインが可能である。そのためイオン液体は、反応溶媒、電解質材料、潤滑剤、あるいは熱伝導流体など多数の応用例が報告されている。

イオン液体の金属材料分野への応用を指向し、疎水性イオン液体を用いた潤滑剤、反応溶媒等への応用が報告されているが、親水性イオン液体に関する検討はほとんど行われておらず、その金属表面との相互作用を解明することは大きな意義を持つ。また、生体材料分野では、親水性イオン液体を用いた電子顕微鏡の試料前処理剤等への応用例が報告されており、その生体材料への高い浸透性と適合性が報告されているが、その作用機構は未解明であった。本研究では、生体材料への高い浸透性や酵素安定化効果、ならびに低腐食性などの特性が報告されている水素結合性官能基を有するアンモニウム塩型の親水性イオン液体に着目した。これらの親水性イオン液体の金属材料やモデル生体膜との相互作用について検討し、その機序を明らかにすることを本研究の目的とした。

第1章「序論」では、イオン液体の定義と性質を概説するとともに、イオン液体の金

属材料分野ならびに生体材料分野への応用に関する過去の研究例について概説した。

第2章「親水性イオン液体の金属材料との相互作用」では、親水性イオン液体の金属／水溶液界面での相互作用を解明するため、吸着特性を評価した。親水性イオン液体のカチオン構造およびアニオン構造の違いによる吸着特性を評価するため、両者にヒドロキシ基を有する親水性イオン液体を合成し、水晶振動子マイクロバランス法を用いて、鉄（酸化鉄）に対する吸着挙動を評価した。

親水性イオン液体の吸着質量を評価した結果、カチオン構造中にヒドロキシ基を有するイオン液体は、ヒドロキシ基を有さない参照物質よりも吸着質量が大きくなった。また、原子間力顕微鏡（AFM）によるフォースカーブ測定より、ヒドロキシ基を有するイオン液体は、酸化鉄の表面に高い密度で吸着膜を形成することが明らかとなった。次に、異なるアニオン構造を有する親水性イオン液体についても検討した。その結果、二価のアニオンであるリンゴ酸とヒドロキシ基を有する二つのカチオンで構成されたイオン液体については、その吸着質量は一価アニオンの場合にくらべ顕著に増加することを見出した。親水性イオン液体は静電相互作用によって水中で負に帯電した酸化鉄表面に吸着し、さらには、金属酸化物の表面ヒドロキシ基と水素結合を形成することで、高い吸着性を示したと考察した。

第3章「親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価」では、ヒドロキシ基を有する親水性イオン液体を用いて、酸化鉄基板上での動摩擦係数を測定した。

親水性イオン液体を含む水溶液中での動摩擦係数は、添加剤無添加の場合、あるいは比較物質を添加した場合よりも小さくなった。つまり、本研究で使用した親水性イオン液体の摩擦低減効果を確認した。これらの結果は、親水性イオン液体が水溶性潤滑剤を始め、金属や酸化物の表面処理剤としての潜在性を期待させるものである。

第4章では、「親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用」について検討を行った。親水性イオン液体は蒸気圧が低く、高いイオン導電性も有するため、電子顕微鏡の試料前処理剤として利用されている。そこで本研究では、親水性イオン液体と生体膜の相互作用を検証する目的で、リン脂質単分子膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。

表面圧面積等温線の測定から、親水性イオン液体の添加によりリン脂質の分子占有面積は高面積側にシフトすることがわかった。親水性イオン液体はかさ高い構造を有し、これが膜物質と相互作用することに起因して、膜のパッキングが疎になったと考えられる。以上の知見は、親水性イオン液体と生体膜との相互作用に関する基礎科学的な理解に資するばかりでなく、機能性材料の合理的な設計を可能にすることが期待される。

以上、本論文では親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用、および生体材料（リン脂質からなる単分子膜）との相互作用について理学的にも工学的にも有用な知見を得た。イオン液体はすでに様々な産業分野への応用が検討され、その一部は実際に工業化されている。本研究での検討結果は、親水性イオン液体に関する基礎科学的な知見にな

ったばかりでなく、新たな応用分野の開拓にも資することが期待される。従って、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。