




論文審査の結果の要旨

報告番号	博(工)甲第 <b>122号</b>	氏名	豊原 将己
学位審査委員	主査 相楽 隆正 副査 清水 康博 副査 村上 裕人		  
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>豊原氏は、2016年4月に長崎大学大学院工学研究科博士課程（5年一貫制）に入学し、現在に至っている。同氏は入学以降、当該課程の所定の単位を修得するとともに、酸化還元活性な単分子膜の挙動に対するアニオンの効果を中心に分子機能電極系に関する研究を行い、その成果を2022年10月に和文の主論文「金電極上のビオロゲンチオール単分子膜のアニオンと協奏した酸化還元挙動に関する研究」（英訳題目：Redox Behavior of Viologen-Thiol Monolayers on Gold Electrode in Concert with Anions）として完成させ、参考文献として、それぞれが学位論文の一部を構成する英文の原著論文3編（3編いずれも審査付き論文で、内2編は印刷公表済、他の1編は当時審査中）を付して、博士（工学）の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院工学研究科教授会は、2022年10月19日の定例教授会において論文内容等を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表会を2022年11月15日に実施するとともに、最終試験を行い、論文審査および最終試験の結果を、2022年12月21日の工学研究科教授会に、本書面をもって報告することとした。</p> <p>学位論文の適合性を審査したところ、学位論文提出時に審査中であった論文は受理されて10月21日にオンライン出版、11月17日に正版公表済みであり、印刷公表論文計3編（うち審査付き論文3編）が学位論文を構成していることが認められ、適合性ありと判断した。</p> <p>本論文は、酸化還元活性基としてビオロゲンをもつアルキルチオール誘導体（VT）を合成し、多結晶および単結晶金電極上に自己集合単分子膜（VT-SAM）を固定化し、様々なアニオン共存下での酸化還元挙動やイオンの結合挙動を精査し、その結果を解析して、アニオンと協奏したVT-SAMの動的構造と機能に関して論じたものである。</p> <p>第1章では、本研究の背景と目的・意義が、酸化還元活性SAMと種々のイオン種との相互作用</p>			

用に関する国内外の研究について自身による最新のレビューを含めて述べられている。斬新な切り口からのレビューは、正確かつ豊富であると認められる。第2章では、イオンの結合に関する熱力学的基礎とアプローチ法の原理等が具体的かつ詳細に述べられている。第3章では、VTの合成、測定及び解析の手順が述べられている。第4章では、SAMの水溶液側末端にビオロゲンを配置した系を、多結晶金電極と単結晶金(111)電極上に構築し、電極に依存したアニオン効果やアニオンの個性に基づいた挙動を精査した結果が述べられている。特に、単結晶では顕わに観測されるアニオンの水和数に依存した傾向が、多結晶では消えること、金(111)表面では、臭素イオンがSAMを通して多量に吸脱着できることなどを発見し、その内容を*J. Electroanal. Chem.* 誌 (Q1, IF = 4.598) に発表した。第5章では、上記多結晶金電極でのデータを、同じく多結晶金上でありながらビオロゲンの配置がアルキル鎖の中間位置であるVT-SAMでのデータと詳細に比較し、アルキル相内の低誘電率環境での強い静電結合の有効性を明らかにした。更には、臨界ミセル濃度より低濃度のアニオン性界面活性剤のVT-SAMへの結合を攻究し、ビオロゲンの一電子酸化還元過程の式量電位を支配する自由エネルギー変化量が、界面活性剤の鎖長に線形に依存することを見出してその傾きを意味づけし、VT-SAMにおけるTraube則というべきメチレン基1つあたりの鎖間相互作用を、界面活性剤集合過程を比較して論じた。この内容は、*Langmuir*誌 (Q2, IF = 3.882) に発表した。第6章では、SAMを形成するVT分子内部に共有結合によってアニオンサイト(スルフォネート)を導入した系での溶液中アニオンとの相互作用の競争的協奏を読み解くことに挑戦した。この斬新な系の挙動は複雑ではあるが、アニオンの種類や濃度依存性の丹念な解析から、見通しよく多様性に富んだアニオン依存系として応用できることを見出した。この内容は、*Electrochemistry*誌 (Q4, IF = 1.777) に発表した。

最終章の第7章では、本研究の結果全体を総括し、学術及び機能性材料開発の観点から、研究成果の重要性が主張されている。すなわち、高性能な分子デバイスやイオンセンサとして働く酸化還元活性単分子膜のプラットフォームを、イオンの協奏を鍵としてテーラーメイドする指針としての新しい知見が示された。

以上のように、本論文は総じて、分子機能性電極の構築と応用の分野に新しい局面を開いたものであり、独創的な着眼点からの現象の発見及び解釈の新規性と洞察の深さが認められ、論証性も含めて高い学術的価値を有するものと評価できる。

学位審査委員会は、豊原 将己氏の研究成果が、薄膜の科学、物理電気化学分野、分光電気化学分野、分子組織化学分野において極めて有益であるとともに、将来のグリーンシステム設計の基礎となる重要な知見をも示しており、工学的にも、電気化学制御界面の設計・分析技術の発展に大きく寄与するもので、分子レベル動的電気化学と界面分子組織科学の進展に貢献するところが大きく、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。