The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アルコール酸化処理法およびポリマー膜修飾法を用いた修飾炭素電極の作成とその電気化学分析への応用に関する研究
Author(s)	山内, 雄二
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39723
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【15】

氏　　名	山内雄二（やまうちゆうじ）
博士の専攻分野の名称	博　士（薬　学）
学位記番号	第　12459　号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 薬学研究科薬品化学専攻
学位論文名	**アルコール酸化処理法およびポリマー膜修飾法を用いた修飾炭素電極の作成とその電気化学分析への応用に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　大森　秀信 （副査） 教　授　今西　武　　教　授　岩田　宙造　　教　授　小林　資正

論文内容の要旨

従来，電気化学の分野では金属や炭素等の固体表面をそのまま電極として用いてきた。しかし，近年，固体の表面を化学的に修飾する試みが広く行われている。これは単に，固体表面の腐食防止ということだけではなく，電極に様々な機能を付加し，電気化学の分野では今まで取り扱うことが不可能であった化合物をも，測定あるいは合成の対象としようとする試みである。

炭素電極は金属電極に比べ安定で使いやすく，現在，電気化学分析や電解合成の両分野で盛んに利用されている。今回，著者は，炭素電極をアルコール中で陽極酸化処理する方法，および2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－1－オキシルラジカル（TEMPO）をポリマー膜法により修飾する方法を開発し，これによって得られる修飾炭素電極の電気化学分析への応用を検討した。

炭素電極に水溶液中で陽極酸化を施すことにより，炭素電極表面の水酸基やカルボニル基等の酸素官能基の量が増大し，炭素電極の電気化学的特性を変化させることが可能であることが知られている。そこで，著者は，水溶液中ではなくアルコール中で炭素電極に陽極酸化処理を施すことを試みた。

グラッシーカーボン電極（GCE）に，硫酸を含む1－オクタノール中，陽極酸化処理を施すと，未処理の炭素電極および水溶液中で酸化処理を施した炭素電極とは異なる電気化学的特性を有する修飾炭素電極が作成可能であることを見出した。この場合，アルコール酸化処理炭素電極の電気化学的特性は修飾剤であるアルコールのアルキル鎖長およびアルコールの種類に依存して変化することが明らかとなった。また，処理電極の表面特性を水の接触角を測定することにより検討したところ，炭素電極に1－アルカノール酸化処理を施すと，未処理炭素電極に比べ，その電極表面は疎水性になり，1，5－ペンタンジオールおよびトリエチレングリコールで酸化処理を施した場合には親水性になることを見出した。さらに，反射型FT－IRを用いて電極表面構造を比較検討した結果，アルコール酸化処理炭素電極表面のFT－IRスペクトルは，水中酸化処理および濃硫酸中酸化処理炭素電極表面のFT－IRスペクトルのスペクトルパターンとは異なり，これら炭素電極の表面構造が異なることが明らかとなった。

次に，本修飾炭素電極の電気化学的ドーパミンセンサーへの応用を検討した。未処理の炭素電極においては，ドーパミン（DA）およびアスコルビン酸（AA）は，ほぼ同じ電位で電気化学的応答を示し，その選択的検出は不可能である。しかし，1，5－ペンタンジオール修飾炭素電極（1，5－PD－GCE）を用いた場合，AAの電気化学的応答はDAに比べ非常に顕著に抑制される。ところが，1，5－PD－GCEを用いて低速電位掃引における電気化学

的測定を行うと，DAの電気化学的応答は，AA共存下において大きく増幅される。この現象を利用すると，本修飾電極を用いるDAの高感度検出が可能となることを見出した。これに対して，高速電位掃引における電気化学的測定を行った場合には，上記増幅現象が観測されなくなり，修飾電極を用いたAA共存下におけるDAの選択的検出が可能となることを明らかとした。以上の結果より，炭素電極をアルコール中陽極酸化処理することにより，炭素電極表面にアルコール分子が固定化されること，および本方法が簡便で再現性の良い炭素電極の新規修飾法となりうることが明らかとなった。また，本修飾炭素電極の電気分析への応用も可能であることが明らかとなった。

一方，脂肪族アルコール類および糖類を電気化学的に検出するためには，従来より金属電極が用いられており，炭素電極を用いた検出法は極めて報告例が少ない。これは，炭素電極がこれら化合物に対して，電気化学的に不活性なためである。そこで著者は，メディエーターとしてTEMPOを用いて，脂肪族アルコール類および糖類の電気化学的検出を試みた。その結果，TEMPOをメディエーターとしたアルコール類や糖類の間接電気化学的酸化がアルカリ水溶液中においても進行することを見出し，また，TEMPOを用いることでアルコール類や糖類の静止系およびフロー系での電気化学分析が，炭素電極を用いて可能となることを明らかとした。

そこで次に，TEMPOを電極上に固定化し，そのTEMPO修飾電極を用いたアルコール類や糖類の電気化学的検出を試みた。TEMPOの固定化は，TEMPO構造を有するフェノール誘導体を，炭素電極表面上で電解重合法によりポリマー化することにより行った。本修飾法においては，修飾過程においてTEMPO構造の破壊が起こらず，また，固定化されたTEMPOがアルコール酸化能を維持していた。このTEMPO修飾炭素電極を用いて，アルコール類および糖類のフローインジェクション電気化学分析を検討した結果，これら化合物を誘導体化することなく検出可能であることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

電気分析は，現在でも分析化学の分野において重要な地位を占めている。特に近年，金属や炭素等の電極素材の表面を修飾することにより，これまで取り扱うことが困難あるいは不可能であった化合物をも，測定対象にしようとする試みがなされている。本研究では，炭素表面を共有結合によってアルカノール類およびアルカンジオール類で修飾する方法を開発すると共に，得られた修飾電極の表面特性を明らかにしている。また，ここで得られた修飾電極の適用例として，通常の未修飾電極では不可能とされている，脳内神経伝達物質であるドーパミンのアスコルビン酸共存下での検出・定量が可能であることを見いだしている。さらに，テトラメチルピペリジン－N－オキシル修飾電極を作成し，これによってアルコール類および糖類の電気化学的検出・定量が可能となることを示している。

以上の結果は，種々の機能性有機化合物を修飾剤とする炭素電極作成の可能性およびその電気分析における有用性を示したものであり，博士（薬学）の学位論文として充分価値あるものと認められる。