

学 位 論 文 題 名

Formation, Structure and Functionalities of Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol Derivatives on Electrodes

（アルカンチオール自己組織化単分子層の電極上への形成と構造および機能）

学位論文内容の要旨

固体表面を化学的に修飾し、機能を付与しようとする研究が活発に行われている。中でもラングミュア・ブロッジエット(LB)法に関する研究は幅広い分野で行われてきた。しかし、LB法で形成した分子層には安定性の問題があり、安定性と配向性の面でLB法より有利であると考えられる自己組織化法による単分子層の構築についてはおよそ10年ほど前から活発に行われるようになってきた。本研究は、固体表面上の種々の機能を有する自己組織化単分子層について形成法－構造－機能発現の関係を明らかにすることを目的として行った。機能部位として単純な一電子酸化還元機能を示すフェロセンおよび、感光・発光特性を持つルテニウムトリスピリジル錯体を持つアルカンチオール誘導体を合成し、固体表面への自己組織化単分子層の形成過程を追跡し、その構造および電気化学特性等の機能を詳細に調べた。また、ニトリル基を官能基として持つアルカンチオール誘導体の単分子層を用いて、単分子層の構造に及ぼす電位の効果を明らかにした。

本論文は九章から構成されている。

第一章では、近年研究が行われるようになった、有機単分子層による固体表面の修飾のうち、ラングミュア・ブロッジエット(LB)法と、本研究で用いたセルフアセンブリ法による単分子層構築について簡単に総括した。

第二章では、機能性部位を有するアルカンチオール誘導体の合成と同定法、平滑な基板の作製法、単分子層の構築手法および構築した単分子層の構造や特性評価のための種々の測定手法について詳しく述べた。

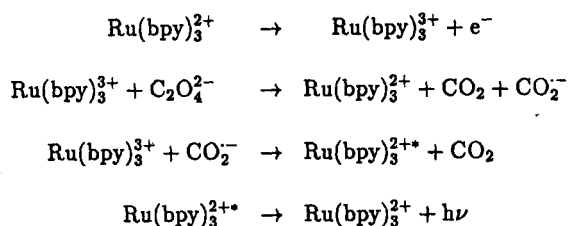
第三章では、フェロセニルアルカンチオール単分子層の金電極上への形成過程を、電気化学的手法、QCM、FTIRにより詳細に検討した。これらの測定結果から、吸着には速いプロセス(約 2×10^{13} 分子/cm²・s)とそれに続く遅いプロセス(約 2×10^{11} 分子/cm²・s)があることが確認された。吸着はおよそ1000s程度で飽和に達するが、配向性の高い単分子層となるまでにはさらに時間が必要であった。白金表面上にも、金表面の場合と同様に単分子層が得られるが、金への吸着量(3.3×10^{14} 分子/cm²)の方が白金上(1.9×10^{14} 分子/cm²)よりも大きかった。金表面上の単分子層は、非常に安定であったが、白金表面では、空気飽和の水に浸漬することで酸化分解、脱離することがわかった。

第四章では、フェロセニルアルカンチオール単分子層修飾金電極の電気化学的性質を詳細に検討した。フェ

ロセニルアルカンチオール修飾電極の酸化還元電流ピークの電位は溶液中のアニオンの種類および濃度に依存して変化した。また EQCM 測定により、酸化／還元に伴う質量の増加／減少が観察された。これらの結果は酸化時に生成する表面のフェリシニウムカチオンが電荷補償のため溶液内のアニオンとイオン対を形成することを示している。さらに、in - situ FTIR 法によりフェロセン種の酸化還元に伴う単分子層の構造変化を追跡した。

第五章ではフェロセニルアルカンチオール単分子層により溶液／金電極界面での電子移動の方向を制御できることを示した。この単分子層は溶液内 Fe^{3+} の還元のメディエーターとして機能するが、 Fe^{2+} の酸化反応については障壁として働くことを見いだした。

第六章では、ルテニウムトリスビピリジル錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) のアルカンチオール誘導体で金、ITO 電極表面を修飾し、光に関連した機能を導入した。この単分子層は金上では不安定であったが、ITO 上では安定に存在し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ の安定な酸化還元応答が見られた。修飾金／ITO 両電極において、シュウ酸を含む溶液中で錯体が酸化されるまで電位を正にするとシュウ酸酸化の電流が流れるとともに $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を起源とする発光がみられた。詳細な検討の結果、この発光が以下の機構による電解発光 (Electrogenerated Chemiluminescence: ECL) であることを明らかにした。



第七章では、メルカプトヒドロキノン類を金電極表面に固定し、溶液の pH に依存した酸化還元特性を詳細に調べた。非緩衝溶液中では、pH によって様々なキノン／ヒドロキノンの酸化還元応答が見られたが、緩衝溶液を用いた電気化学測定では、酸化還元電位と pH の間に $-60\text{mV}/\text{pH}$ の直線関係が存在した。溶存ヒドロキノンの場合、高 pH 領域では酸化還元反応が非常に不安定になり、また、酸化還元電位が pH に対して独立となるが、固定ヒドロキノンの場合は、アルカリ溶液中でも安定に酸化還元応答することがわかった。

第八章では、メルカプトアルカンニトリル修飾金電極を用いて、単分子層構造に及ぼす電位の効果を in - situ FTIR 法で検討した。メルカプトオクタンニトリル (HSC_7CN) の単分子層の場合、末端 CN 基の伸縮バンド波数は電位による影響をほとんど受けないが、メルカプトプロパンニトリル (HSC_2CN) の場合は僅かに電位の影響を受け、電位が正になるにつれ、高波数シフトした。この結果は、炭素鎖の短い HSC_2CN の場合、末端 CN 基が Stark 効果により電場の影響を受けるが、 HSC_7CN の場合はこの影響がないことを示しているものと考えられる。また、CH、CN バンドのピーク強度の電位依存性から、単分子層の配向の電位に依存した変化を議論した。

第九章では以上の内容をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 英 明

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 喜多村 昇

学 位 論 文 題 名

Formation, Structure and Functionalities of Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol Derivatives on Electrodes

(アルカンチオール自己組織化単分子層の電極上への形成と構造および機能)

固体表面を化学的に修飾し、機能を付与しようとする研究が活発に行われており、中でもラングミュア・プロジェクト(LB)法に関する研究は幅広い分野で行われてきた。しかし、LB法で形成した分子層には安定性の問題があり、固定表面上に自発的に形成される化学結合を用いて機能分子を配列・固定させる自己組織化法によってLB膜の欠点を克服した安定な機能性表面の創製を図ろうとする試みが近年散見されるようになってきた。申請者は、自己組織化法により固定表面へ種々の機能を付与することを目的として本研究を行った。具体的には、フェロセン、ルテニウムトリスビピリジン錯体、ヒドロキノンなどを機能部位として持つアルカンチオール誘導体を合成し、固体表面への自己組織化単分子層の形成過程を追跡し、その構造および電気化学特性等の機能を詳細に調べ、さらに単分子層の構造に及ぼす電位の効果を明らかにした。

論文は九章から構成される。第一章では有機単分子層による固体表面の修飾のうち、ラングミュア・プロジェクト(LB)法と本研究で採用した自己組織化法による単分子層構築について総括し、第二章では、機能性部位を有するアルカンチオール誘導体の合成と同定法、平滑な基板の作製法、単分子層構築手法および構造や特性評価のための測定手法について述べている。

第三章ではフェロセニルアルカンチオールの金電極上への単分子層形成過程を、電気化学的手法、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法、FTIRにより詳細に検討している。これらの測定結果から、吸着には速いプロセスとそれに続く遅いプロセスがあること、また飽和吸着となった後も配向性の高い単分子層となるまでにはさらに時間が必要であることを明らかにした。白金表面上にも金表面の場合と同様に単分子層が得られるが、金への吸着量(3.3×10^{14} 分子/cm²)の方が白金上(1.9×10^{14} 分子/cm²)よりも大きく、金上の単分子層が非常に安定であるのに対し、白金上では空気飽和の水に浸漬することで酸化分解、脱離することを確認した。

第四章ではフェロセニルアルカンチオール単分子層修飾金電極の電気化学的性質を詳細に検討している。フェロセニルアルカンチオール修飾電極の酸化還元に基づく電流ピークの電位が溶液中のアニオンの種類および濃度に依存して変化すること、また電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)を用いた測定により酸化/還元に伴う質量の増加/減少が観察されることから酸化時に生成する表面のフェリシニウムカチオンが電荷補償のため溶液内のアニオンとイオン対を形成することを見出している。さらに、in-situ FTIR法によりフェロセン種の酸化還元に伴う単分子層の構造変化の追跡にも成功している。

第五章ではフェロセニルアルカンチオール単分子層は溶液内 Fe^{3+} の還元のメディエーターとして機能する一方、 Fe^{2+} の酸化反応に対しては障壁として働くこと、つまり溶液/金電極界面での電子移動の方向を制御できることを見いだした。

第六章ではルテニウムトリスピリジン錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)のアルカンチオール誘導体で金およびITO電極表面を修飾し、発光機能の導入を試みている。この単分子層は硫酸中、金上では不安定であるが、ITO上では安定に存在し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/^{3+}$ の安定な酸化還元応答が見られることを明らかにした。さらに修飾金/ITO両電極において、シュウ酸を含む溶液中で錯体が酸化されるまで電位を正にするとシュウ酸酸化に伴う電流が流れるとともに、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ を起源とする電解発光が起こる事を見出し、詳細な検討の結果、この発光の機構を提案している。

第七章では金電極表面に固定したメルカプトヒドロキノン誘導体単分子層について溶液のpHに依存した酸化還元特性を詳細に調べ、酸化還元電位とpHの間に -60 mV/pH の直線関係が存在することを確認している。また、溶存ヒドロキノンの場合は高pH領域では酸化還元応答が非常に不安定になり、酸化還元電位がpHに対して独立となるのに対し、固定ヒドロキノンの場合は全pH領域で -60 mV/pH の関係が見られ、アルカリ溶液中でも比較的安定に酸化還元応答することを見いだした。

第八章ではメルカプトアルカンニトリル修飾金電極を用いて単分子層構造に及ぼす電位の効果を in-situ FTIR法で検討している。末端CN基の伸縮バンド波数は、メルカプトオクタンニトリル(HSC_7CN)単分子層の場合には末端CN電位による影響をほとんど受けないが、メルカプトプロパンニトリル(HSC_2CN)の場合は僅かに電位の影響を受け、電位が正になるにつれて高波数シフトすることを見出し、末端CN基の Stark効果による電場の影響の程度の違いによりこの結果を説明している。また、CH、CNバンドのピーク強度の電位依存性から、単分子層の配向の電位に依存した変化を議論している。

第九章では以上の内容を総括している。

以上、申請者は自己組織化法により金などの表面へ酸化還元機能や発光機能の導入に成功するとともに、単分子層の構築過程や構造をEQCM法、FTIR法、XPSなどにより明らかにし、自己組織化法による固体表面への機能導入に重要な指針を与えた。また、本研究の内容の多くの部分は既に国際学術雑誌に掲載され、非常に高い評価を得ている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)を受けるに十分な資格があるものと認めた。