

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 佐 竹 由 宇

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 工 第 1 5 3 号

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 22 日

学位授与の要件 学位規程第 4 条第 1 項該当

学位論文題目 電気化学活性自己集合単分子膜および金属ナノクラスターによる機能界面の構築

論文審査委員 (主 査) 教授 藤 原 尚

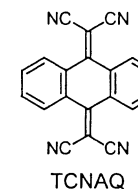
(副主査) 教授 吉 原 正 邦

(副主査) 教授 伊 藤 征 司 郎

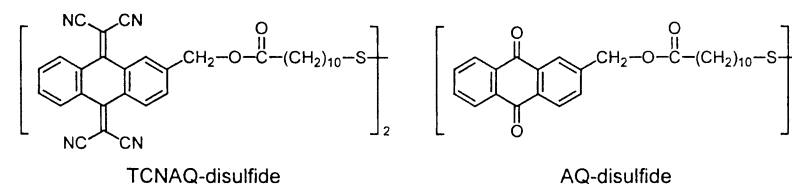
本論文は、金属 (Au、Pd) -硫黄系の自己集合を利用した新規な高次機能性界面の形成を目的として、金基盤および金属微粒子の機能化、および金属ナノクラスターによる機能化界面の構築について種々の検討を行い、それらの研究成果について詳述している。概要は以下の通りである。

第 1 部では、レドックス活性分子を用いた金-チオール系自己集合単分子膜 (SAM) について論述した。

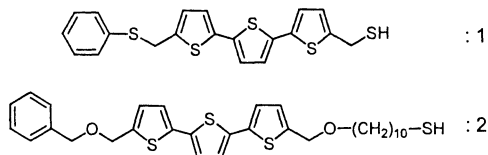
第 1 章では、優れた電子受容能を有している 11, 11, 12, 12-テトラシアノアントラキノジメタン (TCNAQ) の、テトラシアノアントラキノジメタンジスルフィド誘導体 (TCNAQ-disulfide) の合成、TCNAQ-disulfide の自己集合単分子膜 (TCNAQ-SAM) の作成、ならびにその電気化学的特性について述べている。



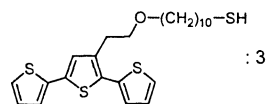
新規化合物 TCNAQ-disulfide は、3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4(3*H*)-one を用いたジスルフィド前駆体との反応により合成した。TCNAQ-disulfide より作成した TCNAQ-SAM のサイクリックボルタンメトリー測定より、TCNAQ に基づく非常に明瞭な還元・酸化応答を観測することができた。さらに興味深いことに、TCNAQ-SAM は、AQ-disulfide の自己集合単分子膜と比較して、電気化学的に非常に安定であることが分かった。TCNAQ を有する自己集合単分子膜については本研究が初めてである。



第 2 章では、機能性部位の導入位置や、アルキル鎖に代わる SAM 安定化因子の模索を目的として、チオフェンの三量体オリゴマーであるターチオフェンを含む自己集合単分子膜の形成と安定性に及ぼすターチオフェンの効果について述べている。ターチオフェンチオール (1、2、3) を新規に合成し、自己集合単分子膜の形成と電気化学的挙動について調べたところ、チオール (1、2) の自己集合単分子膜は電気化学的に不安定であることが分かった。

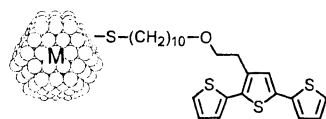


また重合部位であるα位に置換基を持たないチオール (3) を用いた SAM の作成および特性評価を行った。その結果、ターチオフェン骨格に基づく明瞭な酸化ピーク (0.70 V vs. Ag/0.1 M AgNO₃) が観察されるとともに、多重走査によりターチオフェン電解重合に基づくピークの消失が見られた。この結果は、自己集合単分子膜の界面でポリマーが生成していることを示唆している。自己集合単分子膜の界面重合に関する研究は、ピロールによる一例のみである。



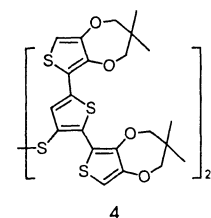
第 2 部では、金属ナノクラスターの基盤への固定化因子の模索を目的として、電解重合能を有する金属ナノクラスターの合成およびナノクラスター重合膜修飾機能性界面の構築について検討した結果について述べている。第 1 章では、ターチオフェンチオール (3) を保護基に用い、電解重合能を有する新規金属ナノクラスターの合成と、これらをビルディングブロックとするナノクラスターポリマーの合成および性質について述べている。

金およびパラジウムを核とする新規ターチオフェン修飾金属ナノクラスター (TTP-Au, TTP-Pd) は、チオール (3) 存在下、それぞれ 3 価の金イオン、2 価のパラジウムイオンを還元することにより合成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察より、得られた各



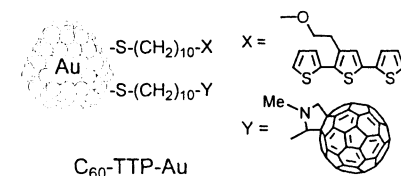
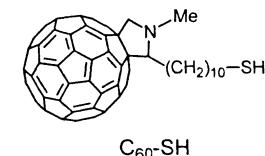
金属ナノクラスターは、粒子径が約 1.8 nm (TTP-Au) および 1.9 nm (TTP-Pd) の分散性に優れた粒子であることが分かった。それらの構造は、UV-VIS、XPS、NMR の各スペクトル解析により同定した。電気化学的性質については、サイクリックボルタンメトリーを用いて調べた。その結果、0.74 V (TTP-Au) および 0.79 V (TTP-Pd) にターチオフェン骨格に基づく不可逆な酸化ピークが観測され、多重走査によって著しいピーク電流値の増大が確認されたことから、多重電極酸化によって容易にターチオフェンが重合し、電極上に対応する導電性ナノクラスター重合膜を形成することが分かった。さらに、これら異種金属ナノクラスター (TTP-Au, TTP-Pd) は、0.1 M Bu₄NPF₆-CH₂Cl₂ 中で混合し、多重電極酸

化を行うだけで、容易に電解共重合することが可能であり、電極上に生成したナノクラスター重合膜の XPS スペクトルから、金 4f 軌道に基づくピークが 83.7 eV と 87.3 eV、パラジウム 3d 軌道に基づくピークが 336.6 eV と 342.0 eV に観測され、金およびパラジウムを有する全く新しい異種金属ハイブリッドポリマーの創製が可能であることが判明した。また、このような金属ナノクラスターの固体基板上への界面集積については、電気化学活性アントラキノン連結オリゴエチレンオキシエーテル修飾金ナノクラスターについても明らかにした。一方、3,4-Ethylenedioxythiophene に代表されるアルキルジオキシチオフェンは、チオフェン環の 3, 4 位に導入されたアルキルジオキシ構造から、酸化電位が低く、非常に電子供与能に優れていることから注目を集め、次世代の導電性材料および発光材料として期待されている。本章では、アルキルジオキシチオフェン環に直結したジスルフィド (4) の合成と金表面の機能化についても述べている。



第 2 章では、多官能性金属ナノクラスター重合膜の形成を目的に、カーボンナノクラスターである C₆₀ フラーレンを含むターチオフェン修飾金ナノクラスター (C₆₀-TTP-Au) と C₆₀ フラーレン-ポリチオフェン膜の合成および性質について検討した結果について述べている。TTP-Au と C₆₀-SH とのリガンド交換反応によりターチオフェン-C₆₀ フラーレン混合金ナノクラスター (C₆₀-TTP-Au) を合成した。その結果、得られた C₆₀-TTP-Au は、粒子径が約 1.8 nm の分散性に優れた均一な粒子であり、各種スペクトル解析より、新規有機-無機ナノ複合クラスターである C₆₀-TTP-Au の構造を確認した。電解重合を用いた修飾電極界面の構築を試みたところ、C₆₀-TTP-Au の電解重合

より生成したナノクラスター重合膜からは、C₆₀ フラーレンユニットに基づく非常に明瞭で可逆な還元・酸化応答 (-0.98 V, -1.30 V vs. Ag/0.1 M AgNO₃) を観測することができた。チオフェン-C₆₀ フラーレン系の電解重合膜に関する報告の中で、このように可逆性の高い電気化学応答を示したものはなく、C₆₀-TTP-Au 金ナノクラスター重合膜によってこのような結果が得られたことは非常に興味深い。



論文審査結果の要旨

有機分子が固体表面上に共有結合あるいは非共有結合により形成する有機無機複合界面の物理的・化学的性質を解明することは、分子デバイス等の知的マテリアル開発の観点から学術的に重要である。特に、有機機能分子を含む自己集合単分子膜 (Self-Assembled Monolayers: SAM) やチオフェン等の多重電極酸化反応により生成する積層膜 (重合膜) による有機無機複合界面の形成および機能化に関する研究が活発に行われている。しかし、レドックス活性基を有するチオールおよびジスルフィド誘導体の合成が困難な分子に関しては、未だ自己集合単分子膜の形成に至っていないものもある。また、チオール単分子膜保護金属ナノクラスターは、容易に種々の機能を金属ナノ粒子に付与できること、その微細構造から生じる量子サイズ効果により、特異な機能発現が期待されることから活発に研究が行われているが、この金属ナノクラスターを固体表面上に固定し、金属ナノクラスター由来の特異性を備えた、より高度な機能性界面の構築に関する研究は今後の展開が待たれている。

以上のような背景を基に、本論文は、金属 (Au, Pd) -硫黄系の自己集合を利用した新規な高次機能性界面の形成を目的として、金基盤および金属微粒子の機能化、および金属ナノクラスターによる機能化界面の構築について検討し、注目すべき研究成果を述べている。以下に、その概要を示す。

第1部では、レドックス活性分子を機能化分子とした金電極上への自己集合単分子膜形成について2章に分けて記述している。

第1章では、優れた電子アクセプターであるテトラシアノアントラキノジメタン (TCNAQ) を機能化分子として用いた自己集合単分子膜の作成を目的として、TCNAQを末端に有する新規アルキルジスルフィド TCNAQ-disulfide の合成に成功し、また TCNAQ-disulfide を用いて作成した自己集合単分子膜からは、TCNAQ に基づく非常に明瞭で可逆なレドックス応答を確認し、非常に安定であることを見いだしている。さらに得られた TCNAQ 単分子膜の種々の溶媒・支持電解質中における電気化学的挙動についても検討し、溶媒・支持電解質の対アニオンの性質に大きく影響を受けることも明らかにしたことは、電子アクセプターを含む自己集合単分子膜を用いるナノデバイス開発という観点から意義深い成果である。

第2章では、自己集合単分子膜における安定化因子の探索を目的として、ターチオフェンに着目し、種々のターチオフェンチオール誘導体 (1, 2, 3) の合成、お

よびこれらを用いた自己集合単分子膜の安定性について検討し、特に、電解重合能を有するターチオフェンチオール (3) を用いた系では、固定化されたターチオフェンがその電解重合能を失わず、電極上に重合膜を生成することを明らかにした。この結果は、自己集合単分子膜界面におけるポリマー生成が可能であることを示しており、界面化学において重要な知見である。

第2部では、電解重合能を有する新規金ナノクラスターの合成および電極表面への固定化について2章に分けて記述している。

第1章では、電解重合能を有する金属ナノクラスターとして、ターチオフェンチオール (3) を保護基とした、新規金およびパラジウムナノクラスター (TTP-Au, TTP-Pd) の合成について検討し、粒子径 2 nm 以下の分散性に優れた金属ナノクラスターの合成に成功している。さらにこれら金属ナノクラスターの電解重合により、電極上に金属ナノクラスターをビルディングブロックとする全く新しいナノクラスター重合膜が生成することを見いだしており、金属ナノクラスター・ポリマーの画期的な合成法を開発した。

第2章では、第1章で得られたナノクラスター重合膜を利用した電極界面の機能化を目的として、 C_{60} フラーレンを機能化分子とした新規ナノ複合ポリマーについて検討しており、大変興味深いことに、TTP-Au と C_{60} -SH のリガンド交換反応により合成したターチオフェン- C_{60} フラーレン混合金ナノクラスター (C_{60} -TTP-Au) のナノクラスター重合膜からは、 C_{60} フラーレンに由来する非常に明瞭で可逆性の高いレドックス応答を示すことを見いだしており、注目に値する。

このように、本論文では、金表面および金属ナノクラスター界面の機能化について検討し、種々の新規機能性界面を構築できたとともに、全く新規な機能性界面構築法を提案することができた。これらの知見は、非常に広い汎用性が考えられ、今後、機能性界面の構築を行う上で、重要な基本戦略の一つとなると考えられ、本研究領域に貢献するところ大であり、高く評価される。

以上、本論文で得られた成果は学術的にも工業的にも極めて意義のあるもので、博士 (工学) 論文として十分価値のあるものと認めた。