



Title	末端にピリジル基をもつ長鎖分子のAu(111)電極表面上における電位応答挙動に関する研究
Author(s)	植松, 宏平
Citation	(2009-02-18)
Issue Date	2009-02-18
URL	http://hdl.handle.net/10069/24812
Right	

This document is downloaded at: 2020-10-22T10:10:37Z

末端にピリジル基をもつ長鎖分子の Au(111)電極表面上における
電位応答挙動に関する研究

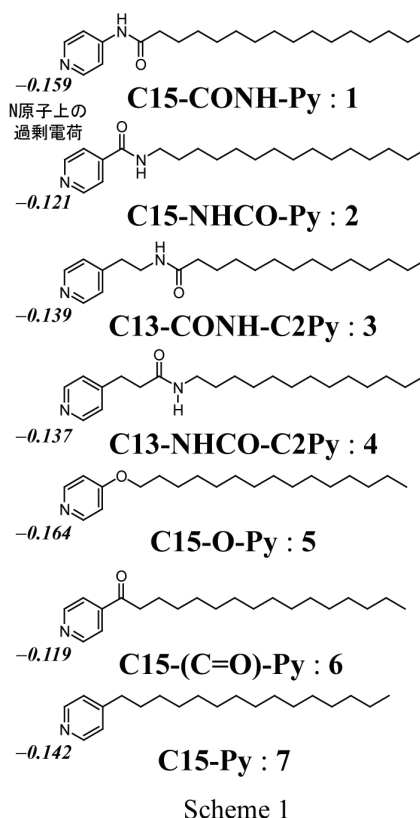
長崎大学院生産科学研究科

植松 宏平

電極表面と弱い相互作用を示す長鎖分子を単分子層レベルで電極表面上に形成させ、電極電位を変化させると、「吸脱着 - ミセル形成 - 配向変化 - コンパクトな膜形成」などの集合組織状態間の相互変化を可逆的に示す場合がある。この組織変化は、固体表面の性質（親水性 - 疎水性）や固体表面領域の環境の変化（分子の吸着膜構造の変化、比誘電率や屈折率の変化）を電極電位により可逆的に変化・調節できることを意味し、吸着膜構造変化を利用した基板表面の活性の制御、テンプレート機能、分子認識の発現、光学・メモリ等のスイッチングデバイスに応用できる可能性がある。これまで、様々な両親媒性分子の電位挙動・集合構造変化が、分光電気化学、走査プローブ顕微鏡等の測定により、分子レベルで明らかにされてきた。しかし、その集合組織変化を支配するファクターに関しては十分な理解が得られていない。ファクターを解明できれば、分子膜の動きをテーラーメイドすることが可能となり、電極表面とその近傍の性質を電位の関数として自在に操れることが可能となる。分子膜の動的挙動は、主に①分子間の側方相互作用、②吸着基と電極表面との相互作用③電極と支持電解質水溶液との相互作用で支配されると予見できる。

本研究では、末端にピリジル基を持つ7つの長鎖分子膜を用い(Scheme 1)、①と②の動的挙動に対する効果を検討した。①に関してはアルキル鎖にアミド結合を導入した **1-4** の化合物とアミド結合を持たない **7**(もしくは **6**)の動的挙動の比較を行い、分子間水素結合の効果とアミド結合の向きの効果を検討した。②に関してはピリジル基の電子的性質が大きく異なる化合物 **5** と **6** を用い、その動的挙動の比較を検討した。

また本研究では、二つの異なる末端ピリジル長鎖分子からなる混合多層膜の動的挙動の検討も行った。混合膜の場合、基板表面に形成される多層構造は、二種の分子の基板に対する



親和性の違い、異種もしくは同種分子間での分子間相互作用、混合エントロピーとの兼ね合いで決定されると考えられる。分子膜の動的挙動は①と②の効果に強く依存すると考えられるため、混合多層膜の電位応答挙動は分子膜の構造評価に適用できる可能性がある。本研究では、電極を二種のそれぞれの展開膜に連続的に水平付着する手法、もしくは混合展開膜に複数回水平付着する手法を用いて、混合二分子膜もしくは多層膜の構造評価とその構造を決定する因子について考察した。

研究成果をまとめた本論文は全 8 章から構成され、各章の概略は以下の通りである。

第 1 章では、導入部として、本研究の背景と目的・意義に関し簡潔に記述した。

第 2 章では、電極上に修飾された両親媒性化合物の電位応答挙動に関し、近年の研究を概説した。

第 3 章では、分子膜が動的挙動を示す反応場である電極/溶液界面の熱力学・電気二重層に関し概説した。

第 4 章では、本実験で使用した化合物の合成法と、電気化学測定手法を記述した。

第 5 章、6 章では、分子間水素結合の有無と向き、末端ピリジル基の電子的性質の違いが及ぼす、分子膜の動的挙動に対する影響について考察した。アルキル鎖へのアミド結合の導入は、分子膜のパッキングを低下させ、配向変化を起こしやすい膜に変化させることがわかった。しかし、パッキングが同程度の分子膜と比較した場合、アミド結合の導入は、配向変化を抑制することがわかった。アミド結合間での分子間水素結合が膜の安定化に寄与したものと推測した。ピリジル基の電子的性質の効果に関しては、ピリジル基の N 原子の過剰電荷が低い長鎖分子膜では、密にパッキングした膜からルースな膜への相変化が明確に観測され、脱着電位がよりポジティブ側にシフトすることが観測された。ピリジル基の電極に対するアフィニティーが弱くなり、配向変化が起こりやすくなったものと推測した。

第 7 章では、電極表面に対し、吸着能の異なる二種の末端ピリジル長鎖分子を用いて、多層膜を形成し、表面で形成される多層膜構造における吸着能の違いの効果について検討した。二種の単分子膜を、水平付着法によりそれぞれの展開膜にタッチして混合二分子膜を形成した場合、展開膜にタッチングする順番に関係なく、吸着能の高い分子が、支配的に電極界面に直接吸着することがわかった。また混合膜に水平付着する場合は、タッチング回数を増やすことで、吸着能の強い分子種が優先的に二分子膜を形成することが確認できた。

第 8 章では、本研究全般を総括し考察するとともに、今後解明すべき研究項目について記述した。また、本研究で明らかになった動的挙動のファクターに関する知見が、学術的観点・機能性材料の開発といった応用性の観点から、どのように重要かつ有用であるかについて記述した。