

研究課題別研究評価

1. 研究課題名 :電極表面上での分子集合組織変化 - 動的機構の解明と機能発現 -

2. 研究者名 :相樂 隆正

3. 研究のねらい :

従来、電極表面上の機能性超薄膜は、機能に必要な局所部位の動き以外には静的安定であって動的な変化を示さないことが理想的だとされてきた。逆に、分子組織を積極的に電位で動かすことにより、新たな機能が生まれないのだろうか、どこまで大きな動きを与え制御できるのだろうか、と言う点に着目し電極表面上の分子が示す動的挙動の本質を明らかにすることを目指した。また、「分子組織体の動的電気化学」の未踏分野開拓に向けて、分子集合組織やデンドリマー、金属ナノ粒子などの素構造体を、電極電位によって可逆的に動かすことに挑戦した。

4. 研究結果 :

- 1) 末端 4-ピリジル基とアルキル長鎖とを二種類の方向のアミド結合でリンクした長鎖分子が Au(111)電極上で電位に依存して起こす集合組織変化を、微分容量・ポテンシャルステップ応答・弾性光散乱などをシグナルとして追跡するとともに、分子構造(計算)との対応を考察した。長鎖分子の動的挙動への側方相互作用の重要性を指摘した。
- 2) 高配向グラファイト電極表面上でヘプチルピオロゲンが示す極めて鋭いボルタンメトリー波が酸化還元を伴う一次の二次元相転移であることを明らかにするとともに、ピオロゲン構造依存性、相転移の速度論、双安定電位領域の特性を解析した。
- 3) 動きにも階層性が現れる可能性がある外殻修飾デンドリマーの電位依存動的挙動を追跡した。外殻を全て 4-ピリジル基修飾したポリアミドアミンデンドリマーが、Au(111)面上で電位応答動的挙動(4-ピリジル基配向変化とデンドリマーの部分的吸脱着)を可逆的に示すことを初めて見出した。また、金属イオン添加で挙動を変調できた。さらに、リニアポリマーは同様な挙動を示さないことを見出した。
- 4) 表面に 4-ピリジル基を導入修飾した金ナノ粒子の電位応答挙動を Au(111)電極上で追跡した結果、少なくとも末端基が電位で可逆的に配向変化することがわかった。しかし、粒子自身が電極表面に対して垂直方向に動いたのかどうかを結論するには至らなかった。
- 5) 電極表面上に有機単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子が示す電位に依存した動的充放電過程を、透過だけでなく反射分光でも追跡することに成功した。さらに、金ナノ粒子近傍にピオロゲン還元体を配置すると特異な吸収スペクトルが発現することを発見した。

5. 自己評価 :

以上の結果は、「分子組織体の動的電気化学」の未踏分野開拓の途上であるが、比較的大きな素構造体を動かすことへの確実な足がかりを得たものであると考える。これらの結果は、例えば、電極表面で電位に依存して構造と機能を変化させるタンパク質など生体分子の挙動の理解、スイッチング素子や動的機能クラスタの開発、特異的ナノ構造創製につながる

ものである。今後さらに、動きの分子レベルでの機序を明らかにし、動きを分子設計する」ための明確な指針の提出と界面機能化へと発展させて行かなければならない。

当初、「個々の分子部位と電極との相互作用が電位変化すると、分子間相互作用や分子内階層的組織構造を通じて大域的な分子集合組織変化を誘導し、翻って個々の部位の動きを支配するような変化を誘導する」ことを最終目標に設定したが、その直前までしか進めなかったこと、従って動的機能のコンセプトは提案したがデータで示すまでには至らなかったことは残念であるが、今後の発展的研究の基礎を得ることはできたと考えている。

主要な新発見に関して以下のように自己評価している。(1) テンドリマーはひとたび電極表面上に吸着すると安定で、交換脱着もできないとされていたが、本研究ではじめて動きを与えることができた。サイクル能や活性スイッチング能をそれ自身で備えた機能性動的テンドリマーの設計・開発に発展しうるものである。(2) ファラデー相転移へのアプローチにおいて、ダブル電位ステップに対する可視光反射率の過渡応答を測定するという新手法の有用性を明らかにしたことは、当該分野において学術的意義が大きい。(3) 金ナノ粒子の動きや局所化学環境変化などの結果は、今後の研究展開が見込まれ、様々な電子的・光学的機能の電位による変調への道が拓ける可能性が高い。

6. 研究総括の見解：

電極表面上にある分子集合体、テンドリマー、金属ナノ粒子が電位変化により生じる動的機能を創り出すことを目標とした研究であり、精力的な実験により多くのデータが生み出された。たとえば、金表面に結合した長鎖ピリジン化合物の集合組織の変化、アミノ基を含むテンドリマーの動的配向変化や吸脱着などである。しかしながら、これらの現象が当初の目標であった機能発現とどう結びつかは十分明確になっていない。

7. 主な論文等

論文

- 1) T. Sagara, S. Tanaka, Y. Fukuoka, N. Nakashima, "Study of the Voltammetric Spike Response of Heptylviologen at a HOPG Electrode Horizontally Touched to a Gas/Heptylviologen Aqueous Solution Interface", *Langmuir*, 17, pp. 1620-1629 (2001).
- 2) T. Sagara, N. Kato, N. Nakashima, "Electroreflectance Study of Gold Nanoparticles Immobilized on an Aminoalkanethiol Monolayer Coated on a Polycrystalline Gold Electrode Surface", *J. Phys. Chem. B*, 106, pp. 1205-1212 (2002).
- 3) T. Sagara, S. Tanaka, K. Miuchi, N. Nakashima, "Characteristics of Faradaic Phase Transition of an Adsorption Layer of Heptyl Viologen at a Basal Plane HOPG Electrode", *J. Electroanal. Chem.*, 524-525C, pp. 68-76 (2002).
- 4) T. Sagara, N. Kato, A. Toyota, N. Nakashima "Anomalous Electroreflectance and Absorption Spectra of Viologen Radical Cation in Close Proximity of Gold Nanoparticles at Electrified Interfaces", *Langmuir*, 18, pp. 6995-7001 (2002).

- 5) T. Sagara, K. Nagata, H. Tsuruta, N. Nakashima, "Dynamic Dendrimer at Electrified Interface: Potential Dependent Adsorption-Desorption and Reorientation of a 4-Pyridyl-Modified PAMAM Dendrimer", Chem. Comm., 2002, pp. 2116-2117.

その他 (プロシーディングス、解説、国際学会招待講演、主な国内学会招待講演)

- 1) T. Sagara, "Structure and Dynamic Behavior of Organic Monolayers on Electrode Surfaces as Characterized by Electroreflectance Spectroscopy", 197th Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, Canada, May 2000.
- 2) T. Sagara, H. Tsuruta, Y. Fukuoka, S. Tanaka, N. Nakashima, "Viologen Monolayers: Dynamics on Electrode Surfaces", Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 132, Eds. Y. Iwasawa, N. Oyama, H. Kunieda, Elsevier Science B. V., pp. 841-844 (2001).
- 3) T. Sagara, "Dynamic Behavior of Mono-Molecular and Mono-Particle Layers at Electrified Interfaces", International Conference on Electrified Interfaces, 9th in a Series on Non Traditional Methods, Arcadia University, Wolfville, Nova Scotia, Canada, June 2001.
- 4) T. Sagara, "Voltammetric and Spectroelectrochemical Study of Viologen Monolayers on Electrode Surfaces", 2001 Joint International Meeting, 200th Meeting of the Electrochemical Society & 52th Meeting of International Society of Electrochemistry, San Francisco, USA, September 2001.
- 5) 相樂隆正, "電極表面上の単分子層および単粒子層の動的挙動" (特別講演), 2001 年電気化学秋季大会、東京、2001 年 9 月.
- 6) 相樂隆正, "電極表面上で機能するデンドリマー"、高分子加工、印刷中.