



相楽 隆正

長崎大学大学院 生産科学研究科

プロフィール：昭和62年東京大学大学院博士課程工学系研究科工業化学専門課程修了、同年東京理科大学理工学部工業化学科助手、昭和63年横浜国立大学工学部物質工学科助手、平成5年長崎大学工学部応用化学科助教授、平成13年改組により現職（物質科学専攻物性科学講座助教授）

専門：物理電気化学、分光電気化学、分子組織学、趣味：囲碁

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—

要旨

従来、機能性電極表面の超薄膜は、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くなるのだろうか、どこまで大きな動きを与え制御できるのだろうか。電極表面上の分子について動的挙動の本質を明らかにすることは重要である。本研究では、「分子組織体の動的電気化学」の未踏分野開拓を目指し、分子集合組織やデンドリマー（枝分かれ構造を持った樹枝構造の高分子）、金属ナノ粒子などの素構造体を、電極電位によって可逆に動かすことに挑戦した。

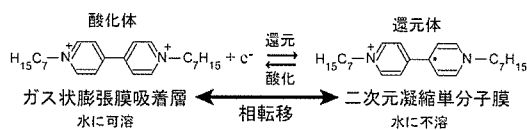
電極電位の変化は、単に電子移動を誘起するだけでなく、表面電荷や界面電場などを変化させ、電極-分子間の相互作用を変調する。個々の分子部位と電極との相互作用が電位変化すると、分子間相互作用や分子内階層的組織構造を通じて大域的な分子集合組織変化を誘導し、翻って個々の部位の動きを支配するような変化が起こりうると考えた。それを実証するため、電極電位に依存して吸脱着と配向変化を起こす性質をもつピリジル基を、末端あるいは表面に共通して持つ長鎖分子、デンドリマー、金ナノ粒子を合成して研究対象とした。また、酸化還元によるピオロゲン吸着層の鋭い変化、金ナノ粒子とその局所環境の電位依存動的変化も検討した。

長鎖分子の電位に応答した動的挙動

4-ピリジル基を末端にもつアルキル長鎖分子では、長鎖まで含めて組織化した分子層が電極表面上に生成する。分子間の側方相互作用と溶媒とのインタープレーを伴って、組織化分子膜は電位にに応答した集合構造の変化を起こす。このような動的挙動は、分子間相互作用を設計することによって制御できると予見した。また、酸化還元を起こす長鎖分子は、酸化状態の変化に伴った鋭い膜構造変化を示すと予想でき、鋭いスイッチング特性などへ機能展開も想定できる。そのため、末端の4-ピリジル基とアルキル長鎖とがアミド結合で繋がった分子の電子移動を伴わない動的過程、および長鎖を持ったピオロゲンの電子移動を伴った吸着層組織変化を詳細に検討した。

4-ピリジル基末端長鎖分子は、アミド結合の有無によらず、全体として吸脱着-相変化の可逆な電位応答組織変化を示した。しかし、挙動の詳細はアミド結合の導入とその向きに依存した。さらに、アミド結合導入によって多層膜での特異的な巨大な電位応答ヒステリシスが発現した。水素結合を通じた側方相互作用が動的挙動を強く支配する制御因子になることを示した結果である。

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酸化還元波は、下のスキームに示したような、一次のファラデー相転移であることがわかった。相転移は速度論的に核生成-成長過程に従った。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した結果、相転移の双安定電位領域内に二次元凝縮膜の熟成状態に応じた酸化体-還元体の共存状態を生成できることを見出した。



デンドリマーと金ナノ粒子の電極表面上でのダイナミクス

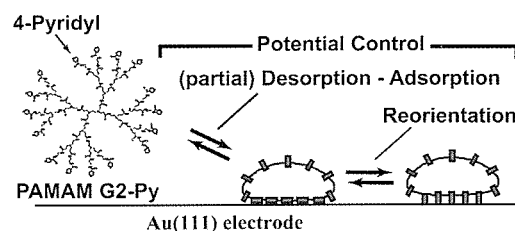
分子サイズが大きくなると、分子は内部に階層的な構造を持つことになる。例えば、デンドリマーは、中心部(コア)、枝分かれを繰り返す内部(インテリア)、外殻(ペリフェリ)の領域に分けて考えることができる。デンドリマーが電極上で動的構造変化を起こすならば、動的挙動にも階層性が現れる可能性がある。すなわち、電極表面と接したペリフェリが配向変化を起こすと、インテリア-コアの構造変化が誘導されて全体の変形に至り、その変形が翻ってペリフェリの挙動を拘束する。一方、金属ナノ粒子を電極表面上にリジッドに固定化したナノ構造を集積して表面に提示した電極の開発が近年進められているが、金ナノ粒子の状態は電極電位に対して動的に変化しないのか、またより積極的に粒子を電位で動かすことができないのかを検討することは意義深い。そのため、表面をピリジル基修飾したデンドリマー、および金ナノ粒子の電極表面上でのダイナミクスを検討した。

ポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマー二世世代の外殻を全て16個の4-ピリジル基修飾し、金単結晶(111)面上での電位応答動的挙動を検討した。その結果、末端基の金表面への吸着を弱めた条件下で、デンドリマー外殻の4-ピリジル基の配向変化、およびデンドリマーの部分的な吸脱着を、電位に対して可逆的に起こせることを初めて見出した(右図)。配向変化の挙動は、溶液中に金属イオンを入れることによって増強された。従来、デンドリマーはひとたび電極表面上に吸着すると安定で、アルカンチオールでも交換脱着させることはできないとされていた。デンドリマーに動きを与えることができた本研究の結果は、リ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

デンドリマーの設計・開発に足がかりを与えるものである。

金電極表面上にアミノalkanチオール単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の電位変調紫外・可視反射(ER)スペクトルを測定した結果、粒子が電位に応答して充放電することがわかった。このことは、アミノシロキサン修飾透明電極での吸収スペクトルが、電位をnegativeにするとブルーシフトして鋭くなることから確認できた。また、金ナノ粒子近傍にビオロゲンを配置すると、ビオロゲン還元体が特異な吸収スペクトルを示すことを発見した。これらの結果は、金ナノ粒子の局所化学環境が、プラズモン吸収による光学的変調を伴って、電極電位によって動的に変化することを意味している。

さらに、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、少なくとも末端基を電位で可逆的に配向変化させることができることがわかった。ただし、粒子自身が電極表面に対して垂直方向に動かしているのかどうかを確認することが課題として残った。デンドリマーとは異なり、大きく堅い電導性のコアを持った素構造体としての修飾金ナノ粒子を制御して動かすことができれば、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く、興味深い。



まとめ

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の生体分子の挙動の理解につながる。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。

研究成果 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", *ChemComm*, 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)

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. 相樂隆正, "電位変調反射分光法", *Electrochemistry (Tokyo)*, 69, 289-293 (2001).
4. 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.
5. 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.