

ポリマー及び自己組織化膜による機能性薄膜修飾電極の電気化学的評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16587

氏名	山口孝浩
生年月日	
本籍	石川県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第259号
学位授与の日付	2003年3月25日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	ポリマー及び自己組織化膜による機能性薄膜修飾電極の電気化学的評価
論文審査委員(主査)	小村 照寿(工学部・教授)
論文審査委員(副査)	中本 義章(工学部・教授) 宮岸 重好(工学部・教授) 山田 敏郎(工学部・教授) 池田 修(理学部・教授)

学位論文要旨

Functionalyzed ultrathin organic films modified electrode aiming at an electrochemical control of specific materials are useful as sensor interfaces, electroanalysis, electrocatalysis, and molecular electronic devices. Electroactive polymer films deposited on electrodes generally provide very dense redox sites and can mediate electron transfer to a solution species. The highly ordered electrode surfaces such as thiol monolayer may enable us to understand the basic mechanisms of intermolecular interaction and electron transfer at electrode | electrolyte interface. These selective response of this kind of modified electrodes towards dissolved ions has made them useful as an important class of ion and molecular sensors. However, limited data of these specific phenomena have hampered a through mechanistic understanding of these molecular interaction effects. To develop the promising electrode-modification strategies for selectively detecting a target species, we need to examine the effect of the ultrathin organic films-analyte interaction on interfacial electron transfer kinetics. This report focuses primarily on two topics: (1) the charge transfer process of electroactive polymer modified electrode, and (2) the electrochemical control of specific materials using self-assembled organic layer electrode. Chapters 2 and 3 discuss with electroactive polymer modified electrode, and chapters 4 through 7 deal with self-assembled mono- and multilayer. Finally, the results obtained in the present study are summarized in chapter 8. These are basic studies whose purpose is to help create new models of functionalized organic thin layer modified electrode.

修飾電極は触媒作用、選択的反応性、トランデューサ、センサなどの機能を保持しており、広い学問分野及び応用分野にその展開が期待されている。新機能修飾電極を作るために、種々の高分子材料に機能性分子を含有固定したり、高分子自体を機能化させたり、機能性分子の単層吸着などにより高集積・高配向の反応活性中心を有する修飾電極の検討が行われた。しかし、その特異的な現象をさらに発展するためには「電子

移動プロセス」と「分子認識」を実験的・理論的に理解しなければならない。この種の研究は幅広く行われているが、十分なキャラクタリゼーションが行われているとはいえず、また、この様な挙動を調べる上で電気化学測定法が有用であることもそれほど認識はされていない。

本論文では「電子移動プロセス」と「分子認識」をキーワードとして、機能性修飾電極の電気化学的評価という大きな括りで高分子修飾電極、チオール自己組織化膜修飾電極における特異的な反応を膜内電荷移動メカニズムやその電子移動速度、さらには分子間相互作用の観点から検討してきた。一般に反応活性中心の高集積化が期待できる高分子修飾電極の研究は主に応用面が全面にでており、高配列・高秩序な単分子膜修飾電極の研究は基礎科学的な面が全面にでていないため、この二種の修飾電極は一見、別個の研究として捉えがちであるが、次世代の修飾電極を考えるためには界面と空間、双方の分子認識と電荷輸送機構を理解していかなければならず、空間の検討に有利な高分子修飾電極、界面の検討に有利な単分子膜電極、二種の修飾電極で得られる知見は互いにフィードバックさせることで、新規修飾電極の設計が容易に展開できると考えられる。しかし、本論文の様に修飾電極-レドックスイオンの関係が有機物どうしである場合の検討は、特殊なケースが多いため相当のデータの蓄積を必要とする。従って、本論文はその流れの中の一部にしか過ぎないが、6つの研究事項について概要を述べる。

(1) 膜中での電荷輸送については十分に調べられていないラダーポリマーであるポリ-*o*-フェニレンジアミン膜の電気化学的性質を交流インピーダンス応答より検討してきた。ポリ-*o*-フェニレンジアミン膜の酸化還元反応ではプロトンが必須であるが、溶液pHの変化により酸化還元キャパシタンスは変化しなかった。一方、交流インピーダンス応答から得た速度パラメータにより算出したみかけの拡散定数は溶液pHの増加と共に減少しており、酸化率に対して、その値は大きく変化していることから、見かけの拡散係数は電子・プロトンペアの拡散係数であること、更にポリ-*o*-フェニレンジアミン膜はポリマー鎖間の電子ホッピングが律速となる導電性ポリマーであることを示した。また、この電子ホッピングは常にsp³窒素とsp²窒素間のプロトンの交換反応を伴うものであり、電子の輸送機構は、膜の電子伝導率がポリマーのプロトン解離（溶液pHの増加）と共に減少することを示唆した。

(2) ピロールの窒素部位にピリジニウム基を導入したカチオン性ポリピロール膜内への有機アニオンであるアリザリンレッドSのイオン交換及び膜内保持能力をサイクリックボルタンメトリーを用いて検討した。カチオン性ポリピロール膜へのアリザリンレッドSの多量の取り込みは静電的な結合によるものが支配的であるが、アリザリンレッドSの浸漬濃度に対する膜内取り込み量の変化に特色が見られたため、膜内の吸着サイトをHydrated zoneとHydrophobic zoneの二つの領域に分類したモデルを提唱し、Langmuirの等温吸着式を改良した理論式から膜内アリザリンレッドSの濃度を解析したところ、実験で得られた膜中へのアリザリンレッドSの取り込み及び膜中から放出における現象のスムーズな解釈を提供することが出来た。他のレドックスアニオンとの比較も踏まえるとイオン交換能は静電的、及び疎水的相互作用によって支配されるが、その吸着能はアニオン種が吸着するサイトとの立体的な因子が影響することを示した。

(3) ヘキサデカンチオール単分子膜ではインジゴテトラスルホン酸イオンとの電子移動を妨げるのに対し、ヒドロキシチオフェノール単分子膜では妨げないことから、分子鎖長の異なるヘキサデカンチオールとヒドロキシチオフェノールによる二成分系自己組織化単分子膜を用いて、反応場の制御を行い、インジゴテトラスルホン酸イオンの電子移動速度の制御を行うことに成功した。二成分系チオール単分子膜の成分比の調整はチオール浸漬溶液における組成比を変化させて自己組織化させるだけでなく、一旦吸着力の弱いヒドロキシチオフェノールを自己組織化させた後、ヘキサデカンチオールとの交換反応を利用すれば、その反応時間で容易に成分比が調整できることを示した。また、交流インピーダンス解析が膜表面の組成比を決定できることを示した。

(4) 11-メルカプトウンデカン酸単分子膜上において、分子鎖長及びその末端基が及ぼす静電的効果がレドックスイオンの電極反応に及ぼす影響を調べた後、得られた11-メルカプトウンデカン酸単分子膜にチオール-Cu²⁺-カルボキシレートの橋かけを利用した簡便な11-メルカプトウンデカン酸多分子層修飾電極の作製とその膜厚の増加に対する評価を行った。レドックスイオンは静電的相互作用から電極反応を制御でき、さらに、積層による膜厚の段階的な増加は[Co(phen)₃]³⁺の反応速度定数を指数関数的に減少することを示した。一方、同様の手法で、二層目からアルキル鎖の短いメルカプトプロパンスルホン酸を用いて、積層過程を繰り返した場合、[Co(phen)₃]³⁺の酸化還元電流値は減少するどころか、逆に増加したことから、アルキル鎖長は二層目以降の自己組織化に重要な因子を与えること及び、積層過程を重ねる毎に、負電荷リッチな反応領域をもつ修飾電極が得られることを示した。また、チオール末端がカルボキシル基などのイオン性を帯びるチオールの場合、浸漬溶媒が自己組織化膜の特性を支配することを示した。

(5) アミノチオフェノール単分子膜とインジゴテトラスルホン酸イオンの系で分子間の特異的な相互作用が有機レドックスイオンの電子移動速度に与える影響の検討を行った。前章では静電的な効果が電極反応を支配するとしたが、インジゴテトラスルホン酸イオンのケースのようにレドックス活性中心と膜界面での相互作用により反応が制御される場合には、静電的な引力が必ずしも電極反応速度定数を増加するわけではないことを示した。アミノチオフェノール単分子膜はチオール末端のアミノ基のプロトン付加率によって、単分子膜による膜厚でインジゴテトラスルホン酸イオンと電極間に距離が生じていても、インジゴテトラスルホン酸イオンの電子移動を触媒的に速くする効果を示し、その要因がインジゴイオンと電極界面の窒素部位との相互作用によるものであることを示唆した。また、酸性溶液下でアミノ末端のプロトネーションによる静電的効果を利用してポリスチレンスルホン酸を静電的に固定した二層分子膜電極については、レドックスイオンとの静電的な吸着結果より、簡便な表面改質、及び積層化が可能であることを示した。

(6) ホスト・ゲスト相互作用の效果に期待してピオロゲンユニットを二つ有する誘導体 (PBB) を合成し、シスタミン単分子膜電極に共有結合で固定したPBB修飾電極でピオロゲン自身の酸化還元に対するレセプター効果を検討した。この章ではどちらかといえば修飾電極のデザイン化が主テーマとなっている。ディファレンシャルボルタンメトリーによる電子供与性分子との会合定数の算出から、ホスト・ゲスト間で形成される電荷移動錯体の付加的証拠を提供し、ピオロゲンの酸化還元反応に対する会合定数の変化より、PBB電極のレセプター能がピオロゲンの還元により著しく低下していることを示した。また、ホスト・ゲスト間に静電的相互作用が加わることで、その会合にも影響を及ぼすことを示した。酸化還元可変型分子認識レセプターの構築としては成功しているものの、レセプター部位の低配列化により、シクロファンのような立体選択性を示すことが出来ず、今後の問題点を提起した。

学位論文審査結果の要旨

学位論文の審査、第1回審査委員会（平成14年12月27日開催）における審議、および口頭発表会（平成15年1月23日開催）の結果に基づいて、以下のような審査結果を報告する。

当論文は、分子認識により生じた化学信号を迅速に電気信号へ変換するには、薄膜内での分子認識、電荷輸送、電極界面での信号変換を機能的に連結することが必要であるとの観点に立ち、高分子薄膜やチオール単分子膜修飾電極におけるホストゲスト相互作用と界面電子移動速度およびそれらの関連を詳細に検討すると共に、機能性薄膜修飾電極の電気化学的評価を行ったものである。

カチオン性官能基をもつ高分子膜といくつかの有機アニオンの間に特異的な相互作用を見出し、その高い電気化学的検出感度を利用すれば選択的なイオン識別と情報変換へのアプローチが可能になると提案した。この考えを更に発展させるために、界面構造の組織化を行って分子識別と電子移動速度の制御を検討した。イオン識別サイトを構築する方法の特色は、障壁層の中に形成される分子次元の通路を利用して電子移動を制御するという発想にある。さらに、末端に酸塩基性置換基をもつチオールの2成分混合単分子膜を用いて、自己組織化単分子膜が界面の空間配列構造の簡便な設計法として適しており、薄膜電極による情報変換を研究するための優れたモデル環境を提供することを明かにした。

以上の研究成果は、分子認識部位の設計と電子移動速度の空間的制御の点で優れたアプローチを提案しており、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判断する。