

論文の内容の要旨

論文の題目 **Synthesis of Biferrocene and Phenylazoferrocene SAMs and Their Physical and Chemical Functions**

(ビフェロセンとフェニルアゾフェロセンの自己集合単分子膜の創製とその物理的及び化学的機能)

氏名

門 毅

自己集合単分子膜(SAM)の形成はナノ技術の一つとして、特別な機能を持つ新しい材料、たとえば、単電子素子、メモリデバイス、バイオセンサーなどの開発に利用されている。本研究では光化学的および電気化学的機能性を有する超薄膜を構築するのにこの方法を用いた。電気信号および光信号に特に敏感に応答するビフェロセンとフェニルアゾフェロセン誘導体を表面修飾剤として用いた。

1. ビフェロセンジチオールとジスルフィドの合成とそれらの自己集合膜の電気化学的挙動

ビフェロセンは熱力学的に安定な混合原子価状態を形成し、可逆な二段階の一電子酸化還元反応を受けるので、電極表面に固定化したとき電荷移動反応についてユニークなメディエーターになりうる。二つの新規ビフェロセン誘導体、 $Bfc'S_2$ と $Bfc'(SH)_2$ を合成し、それらを用いたSAMを金表面に構築し(Fig. 1)、SAMの構造と酸化還元挙動の検討を行った。どちらのSAM

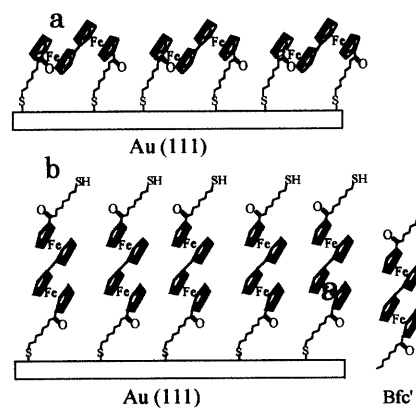


Fig. 1 The schematic illustration of the structure of the SAMs of $Bfc'S_2$ (a) and $Bfc'(SH)_2$ (b) on a gold substrate.

のサイクリックボルタモグラムもフェロセンサイトの数と同じ二段の可逆な酸化還元ピークが確認できた。酸化還元電位はほぼ同じであるが、酸化波と還元波のピーク電位差 ($\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c}$) は異なることがわかった。Bfc'(SH)₂ SAM のピーク電位差は Bfc'S₂ SAM のよりも大きくなっている (Fig. 2)。これは SAM の構造の違いに起因する電子移動速度の差を示唆している。Bfc'(SH)₂ SAM では電子は一本のアルキル鎖を通して SAM 表面から電極に到達するのに対して、Bfc'S₂ SAM の場合は二本のアルキル鎖を通ることから、Bfc'S₂ SAM の方が電極と表面の間でより速い電子移動が起きていると考えられる。

Bfc'S₂ および Bfc'(SH)₂ SAM それぞれの表面被覆率は $2.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ と $9.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ であった。Bfc'(SH)₂ SAM の値は最密状態のときの表面被覆率とほぼ等しく、SAM のピフェロセン同士は金基板上で極端に密集したパターンに構築されていると考えるのが妥当である。Fig. 2b に示したように、ピーク電流は二回目の電位掃引で大きく減少した。Bfc'(SH)₂ SAM のピフェロセンは十分に近づいておりお互いに相互作用するため、二段目の酸化のときの正電荷間の斥力により分解するものと考えられる。

金属クラスターはレドックス化学種との結合による単電子デバイスとして期待されている。そのような金クラスターを Bfc'(SH)₂ をリンカとして金電極表面に固定することを試みた。Bfc'(SH)₂ SAM では Bfc'(SH)₂ 分子の一端だけを金電極表面上につけて、余剰のチオール基を金クラスターと結合させる。オクタンチオールで保護されたコア直径約 2.6nm の金クラスターのトルエン溶液に浸漬した Bfc'(SH)₂ SAM の STM 像には SAM 上に金ナノ粒子が配列していることがはっきりと現れていた (Fig. 3)。

2. フェロセニルアゾフェノールの光化学反応

フェロセニルアゾフェノール (FAP) は、可逆な cis-trans 光異性化を示すアゾベンゼン類の、酸化還元活性金属錯体部位をもつ最も単純な化合物の一つである。しかしこれに

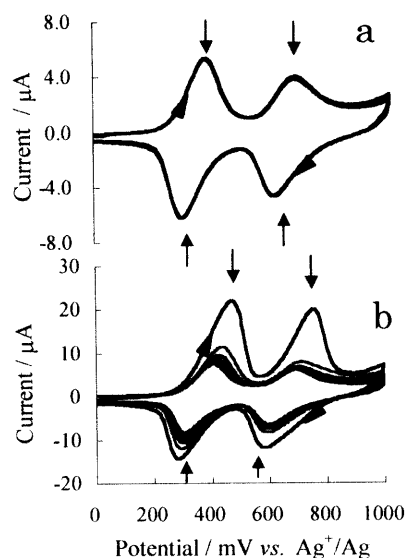


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Bfc'S₂ SAM (a) and the Bfc'(SH)₂ SAM (b) at Au (111) in 0.1 M Bu₄NPF₆-CH₂Cl₂ for consecutive potential scans (the number of scans is 1, 2, 5, 10, 15, and 20 from outside) at 0.1 V s⁻¹

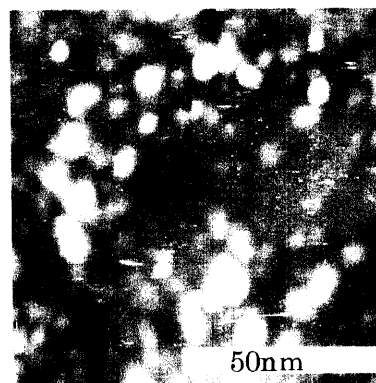


Fig. 3 An STM image of the Au_n-Bfc'(SH)₂ SAM. Bias voltage was 0.5 V, and set point current was 0.3 nA.

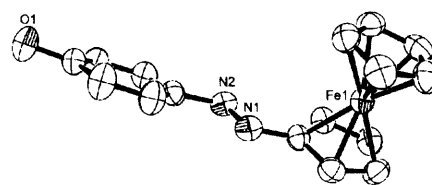


Fig. 4 The ORTEP drawing of FAP with 50 % probability.

ついでに光化学的応答については我々の知る限り報告がなされていない。そこで、フェニルアゾフェロセン SAM の研究に先立って、フェニルアゾフェロセン誘導体である FAP の光化学的挙動について検討を行った。Fig. 4 に FAP の ORTEP イメージを示した。シクロペンタジエニル(Cp)環、アゾ基、そしてフェニル基は平面上にはなく、それぞれ 7.0°と 14.2°のねじれ角をもつ。おそらく、N2 原子と隣接分子の水酸基の H 原子との間の水素結合の形成が、三つの部分が π 共役によるコプラナー構造を形成するのを妨げていると思われる。

アセトニトリル中における trans-FAP の紫外可視吸収スペクトルは、340nm および 520nm にそ

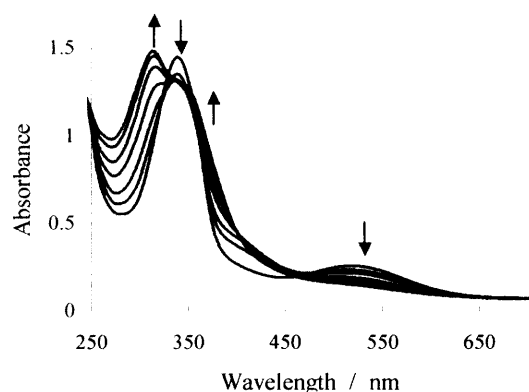


Fig. 5 UV-vis spectral change of FAP (9.8×10^{-5} M) in dried MeCN at intervals of photo-irradiation ($\lambda_{\max} = 546$ nm) for 10, 20, 40, 60, 80 and 100 min.

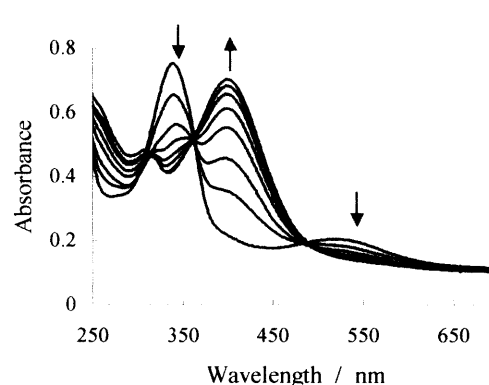
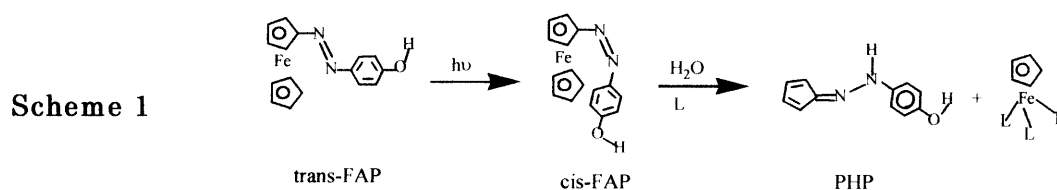


Fig. 6 UV-vis spectral change of FAP (2.6×10^{-5} M) in MeCN at intervals of the photo-irradiation ($\lambda_{\max} = 546$ nm) for 10 min.

れぞれアゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移と Fe(II)の d 軌道から配位子 Cp-N=N-Ph の π^* 軌道への d- π^* 遷移 (MLCT)による強い吸収帯をもつ。Fig. 5 で示すように、窒素雰囲気下の乾燥アセトニトリル中で 520nm の MLCT 帯を光励起したとき $\pi-\pi^*$ 吸収帯と d- π^* 吸収帯の吸収は減少し、315nm と 370nm 付近に新しい吸収帯が現れて強度が増加した。370nm 付近の新しい吸収帯は光生成した cis 体の n- π^* 遷移に帰属される。アセトニトリルを脱水しなかった場合、光反応は Fig. 6 のように違ったスペクトル変化を示すが、これは異なった光化学生成物の形成を示唆している。この溶液から新しい化合物(PHP)を単離し、その構造を $^1\text{H-NMR}$ 、IR、XPS スペクトルにより同定した。Scheme1 で示したように、cis-FAP は痕跡量の水と反応して Fe(II) 部位には溶媒分子が配位して離脱した光生成物を生じる。



3. 8-(4-フェロセニルアゾフェノキシ)オクタンチオール(FAPT) SAM の光応答

FAPT SAM (Fig. 7)と FAPT/オクタンチオール混合 SAM を、それぞれ FAPT または FAPT/

オクタンチオール混合物のエタノール溶液に金電極を浸して調製した。窒素雰囲気下における乾燥 FAPT SAM の光応答は乾燥アセトニトリル中と同様の変化を示し、特に Fig. 8 に示したよう

に照射 ($\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$) によって出現した 315 nm の新しいピークが大きくなった。

FAPT/オクタンチオール混合 SAM はより速い光変化を示した。FAPT/オクタンチオール混合膜ではアゾフェロセン同士は純粋な FAPT SAM の場合よりも疎なためにその構造が変化するのに十分なスペースをもつため、異性化

しやすいが、FAPT SAM では構造が密なため変化が遅いと考えられた。

Fig. 9 に示したように、FAPT/オクタンチオール混合 SAM の Bu_4NClO_4 エタノール溶液中でのサイクリックボルタモグラムは、照射 ($\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$) によるフェロセン/フェロセニウム酸化還元対のピークの減少を示した。エタノール(あるいは水)の存在で Scheme. 1 示したような

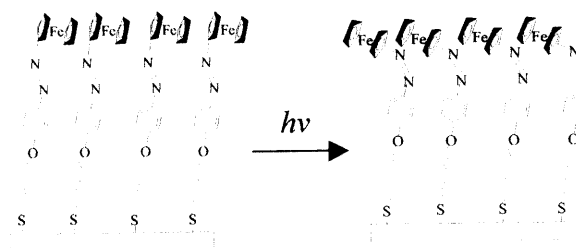


Fig. 7 The schematic illustration of photo-induced structural change of the SAM of FAPT on a gold substrate.

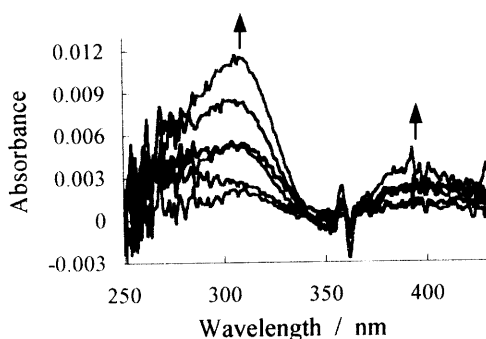


Fig. 8 UV-vis absorption differential spectral change of FAPT SAM on the gold electrode under a nitrogen atmosphere upon photo-irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$) of 5, 10, 20, 30, 70 and 150 min.

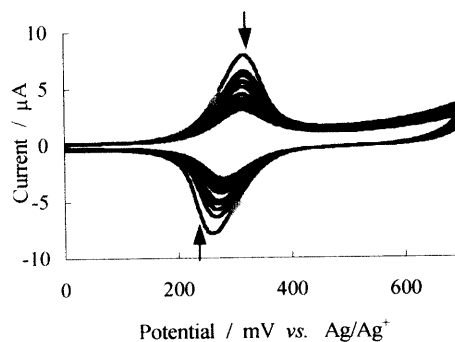


Fig. 9 Change in cyclic voltammogram of the FAPT/octanethiol mixed-SAM in 0.1 M Bu_4NClO_4 -ethanol upon photo-irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$) for 8 min between the potential scan.

FAPT の変化が起こり、Fe(II)イオン脱離により酸化還元電流が減少したと考えられた。

以上の結果をまとめると

1. 金クラスターのついたピフェロセンジチオール SAM の作製に成功し、そのレドックス挙動や表面の粒子の配列を明らかにした。
2. FAP は、MLCT (電荷移動遷移) による光反応が起こることが分かった。この光反応には水が強く関与するが、水がない場合には異性化が起こると示唆された。
3. アゾフェロセンの自己集合膜とその光反応の解析にはじめて成功した。