

電気化学 STM による電極-溶液界面の原子・分子レベル構造解析

澤口 隆博

産業技術総合研究所 健康工学研究部門

プローブ顕微鏡の登場により電極表面での有機分子の吸着挙動について原子・分子レベルの視点に立った微細構造解析がなされ、その詳細が解明されつつある。溶液中その場観測技術は、電極界面での個々の原子や分子の振る舞いを解明しうる解析法として近年の電極表面科学の研究分野を先導している。中でも電気化学 STM (EC-STM) は、電極電位を制御しながら構造、配列・配向の変化を追跡する等、電極/溶液界面での原子・分子の空間配置や分子配列・分子配向の直接その場イメージングが可能であり、多くの界面ナノ構造が原子・分子レベルで明らかになっている。

これまで様々な有機分子の吸着構造解析が行われているが、長鎖アルカンチオール分子は Au(111) 上に S 原子を介して化学結合し自己組織化単分子膜を形成する、最も活発に研究が進められている分子の一つである [1-5]。この単分子膜は 2 つの最密充填構造： $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 構造及び $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ 構造を形成する。また、末端に官能基をもつ短鎖アルカンチオール単分子膜は、電極表面の疎水性・親水性制御や、酵素やタンパク質等の生体分子を固定化するアンカー層として利用されている。末端にカルボン酸基をもつ 3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) 単分子膜は、長鎖アルカンチオール単分子膜の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 構造と同じ分子配置だが、隣接する 3 つの MPA 分子が水素結合により若干凝集した三量体状に配置した (3×3) 構造を Au(111) 電極上に形成している [5]。

バイオセンサや医療機器開発ではタンパク質の非特異吸着抑制など、生体親和性を制御する表面修飾技術が必要不可欠である。そのため、物理的・化学的に安定なナノ構造分子膜を構築する新しい膜分子を設計し、検討を行っている。Au 電極と化学結合するチオール基とその反対側にホスホリルコリン (PC) 基をもつ新しい膜分子は Au(111) 電極上に自己組織化単分子膜を形成し、優れた非特異吸着抑制機能を発現する [6]。このナノ構造分子膜の表面濃度 (固定化量) は、PC 基をもたない単分子膜 (約 7.2×10^{-10} mol/cm²) の約 2/3 程度である。水溶液中での EC-STM 直接観察では、PC 基がかさ高いため分子列 1 列が欠損したと思われる表面構造が観察され、表面濃度が低いことが EC-STM 観察からも示唆されている [9]。一方、炭素材料やガラスなどの基板表面に化学結合を介して単分子膜を形成する表面修飾材料の研究開発も行っている [6-9]。HOPG 上に膜形成するジアゾニウム表面修飾分子では多分子層形成は見られず、分子欠陥も極めて少ない、緻密で分子レベルで平滑なナノ構造分子膜が形成される。

本講演では、チオール類等の機能性有機分子を中心に我々が近年検討した電極界面における単分子層レベルのナノ構造分子膜の構造解析及び機能制御の研究について述べる。

【文献】 (1) A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996). (2) H. O. Finklea, in *Electroanalytical Chemistry*, Eds., A. J. Bard and I. Rubinstein, Marcel Dekker, NY, 1996, vol. 19, p.109. (3) E. Delamarche, et al., *Adv. Mater.*, **8**, 719 (1996). (4) G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, **97**, 1117, (1997). (5) T. Sawaguchi, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 50 (2001); *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 256 (2001); *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3399 (2001). (6) 田中睦生 ほか、特願 2008-211376, 特願 2010-189219. (7) M. Tanaka, et al., *Tetrahedron Letters*, **50**, 4092 (2008). (8) M. Tanaka, et al., *Langmuir*, **27**, 170 (2011). (9) 澤口隆博, 田中睦生, *Electrochemistry*, **83**, 106(2014).