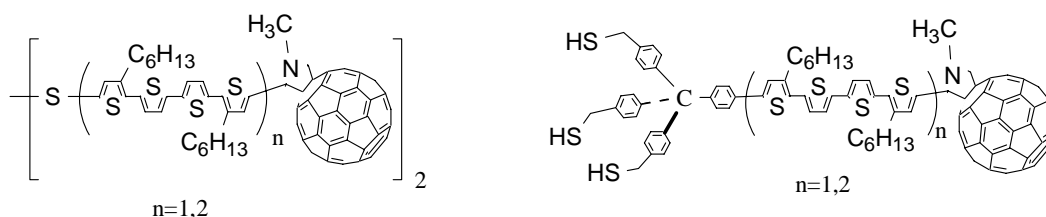


## 4 B03 三脚型アンカーユニットを含むオリゴチオフェンの合成と

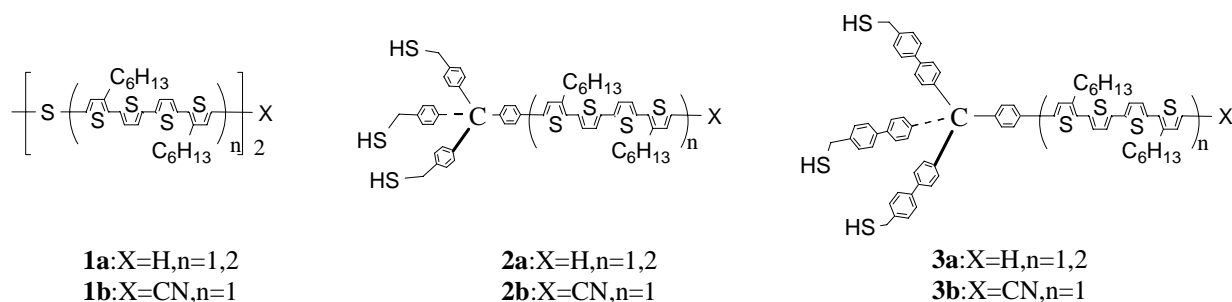
### その Au(111)基板上における自己集合単分子膜の性質

(広島大院工) 大木洋一郎, 瀧宮和男, 大坪徹夫,  
(阪大産研, CREST) 安蘇芳雄

【緒言】チオールやジスルフィド基を有する分子が金表面に自発的に形成する自己集合単分子膜 (Self-Assembled Monolayers : SAM) は、機能性固体表面の作製に利用できることから、盛んに研究が行われている。以前、我々は SAM における分子の配向制御を目的として、テトラフェニルメタン骨格を有する三脚型のトリチオールアンカーユニットを開発し、このアンカーを導入したフラレン連結オリゴチオフェンの SAM 修飾金基板電極を用いて、量子収率 35% に達する電気化学的光電変換を達成した<sup>(1)</sup>。このことから、三脚型アンカーユニットの導入により、単分子膜の配向性が単純なモノチオール体よりも向上していることが示唆された。

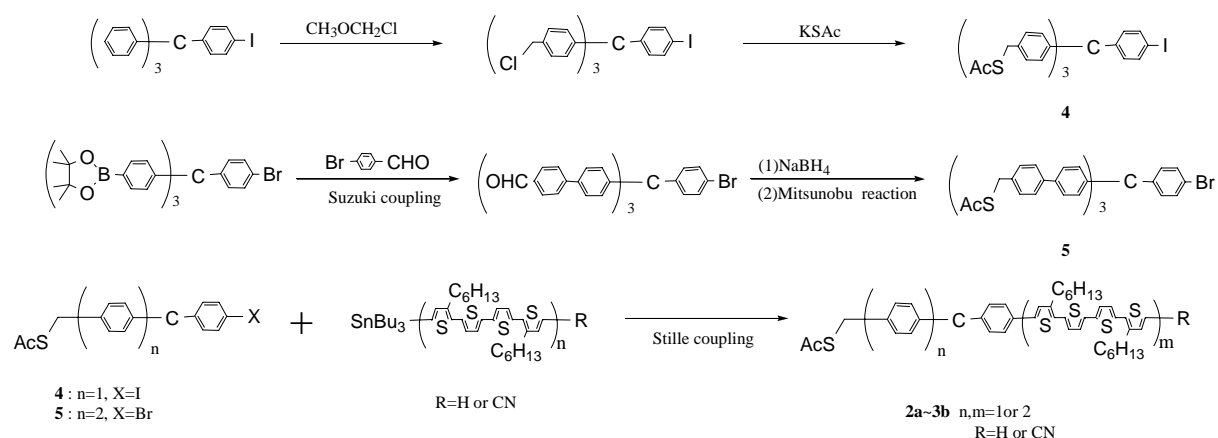


今回、オリゴチオフェンからなる SAM の構造について詳しく調査することを目的として、構造の異なるアンカーユニット(モノチオールアンカー、脚の長さの異なる三脚型トリチオールアンカー)を有するオリゴチオフェン(1~3)を合成し、金基板上に作製したそれらの SAM において吸着量や配向性に関する研究を行った。



【合成】SAM 作製のために、**1a~3a** のような化合物を合成した。化合物 **1** は当研究室が以前報告している合成法を用いて合成したオリゴチオフェン<sup>(2)</sup> (4 量体 : **4T**、8 量体 : **8T**) のアセチルチオ誘導体から合成した。また、化合物 **2**、**3** はオリゴチオフェン部と三脚型トリチオールアンカーユニットをそれぞれ合成し、Stille coupling することにより目的化合物を得た (Scheme)。テトラフェニルメタン骨格を持つアンカー **4** はテトラフェニルメタン誘導体からクロロメチル化を経て、アセチルチオ基を導入して合成した。三脚部にビフェニルユニットを持つアンカー **5** の合成では、まず tetrakis(4-bromophenyl)methane を原料とし、三箇所 にピナコールボロンを導

入後、Suzuki coupling によってビフェニルユニットを持つ三脚骨格を構築した。その後、末端のアルデヒドを還元し、光延反応によりアセチルチオ基を導入した。



### Scheme

【結果】SAM は **1a~3a**(n=1)の  $5 \times 10^{-5}M$  ジクロロメタン溶液に、マイカに蒸着した Au(111)を 24 時間浸すことによって作製した。この SAM 修飾金基板を作用電極として支持電解質のみのジクロロメタン中における CV を測定した(Chart)。得られた CV 曲線は酸化ピークの  $E_{pa}$ 、 $E_{pc}$  間の電位差が溶液中に比べて非常に小さく、オリゴチオフェンが金電極上に担持されていることを意味している。また、これらの第一酸化電流量から SAM の吸着量を見積もったところ、**1a** :  $0.74 \times 10^{-10} \text{ molcm}^{-2}$ 、**2a** :  $1.4 \times 10^{-10} \text{ molcm}^{-2}$ 、**3a** :  $1.2 \times 10^{-10} \text{ molcm}^{-2}$  となり、**2a** は **1a** に比べて 2 倍近い値を示した。**2a** と **3a** は 20%程度の吸着量の差が出た。これはアンカーユニットの金基板上で占める底面積が **2a** に比べて **3a** の方が大きいためだと思われる。また、**1b~3b** の化合物において、同様に作製した SAM 基板を用いて高感度偏光反射 IR 測定を行った。オリゴチオフェン末端についたシアノ基の伸縮ピークを比較すると、明らかに **1b** よりも **2b**、**3b** の方がピーク面積が大きく現れ、これは先に述べた CV から得られたデータを支持するものである。これらのことは単分子膜の配向制御においてアンカーユニットの有効性を示していると言える。現在 **8T** の系で同様の実験を行っている。

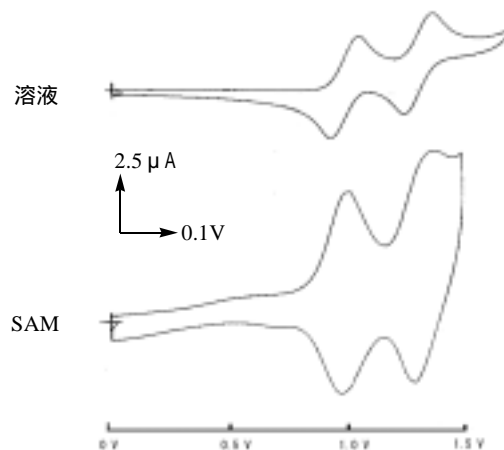


Chart 2bの溶液及びSAMでのCV曲線

### (参考文献)

- (1)D.Hirayama, K.Takimiya, Y.Aso, T.Otsubo, T.Hasobe, H.Yamada, H.Imahori, S.Fukuzumi, Y.Sakata, *J.Am.Chem.Soc.*, **2002**, 124, 532-533
- (2)T.Yamashiro, Y.Aso, T.Otsubo, H.Tang, Y.Harima, K.Yamashita, *Chem.Lett.*,**1999**,443-444