

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4733330号
(P4733330)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.

C25D 9/02 (2006.01)

F 1

C25D 9/02

請求項の数 21 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2001-558508 (P2001-558508)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月9日 (2001.2.9)
 (65) 公表番号 特表2003-522832 (P2003-522832A)
 (43) 公表日 平成15年7月29日 (2003.7.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2001/000388
 (87) 國際公開番号 WO2001/059178
 (87) 國際公開日 平成13年8月16日 (2001.8.16)
 審査請求日 平成20年1月11日 (2008.1.11)
 (31) 優先権主張番号 00/01716
 (32) 優先日 平成12年2月11日 (2000.2.11)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 501008680
 ユニベルシテ パリ 7 — ドニ ディ
 ドゥロー
 フランス国 エフー75005 パリ ブ
 ラス ジュシュー 2
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 パンソン, ジャン
 フランス国、エフー94120 フォント
 ネ・ス・ボワ、リュ・デュ・ルガール 1
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】修飾された表面を有する金属材料、その製造法および修飾された材料の使用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

場合により官能基で置換されている芳香族基を表面に結合させることにより、表面が修飾された金属材料であって、表面と、それを修飾する芳香族基との間の結合が、超音波洗浄に耐えるような共有結合型の炭素-金属結合である、金属材料。

【請求項2】

表面と、それを修飾する芳香族基との間の結合が、アノード掃引を、金属材料の表面を形成する金属の腐蝕電位から出発して実施すると、前記金属の検出しうる量の溶解に関与するが、前記結合を破壊しない、少なくとも1つの電位があるような性質である、請求項1記載の金属材料。

10

【請求項3】

表面と、それを修飾する芳香族基との間の結合が、表面が修飾された金属材料に、腐蝕電位から、75mV、よりアノードの電位までの範囲でアノード掃引を適用すると、前記結合の破壊は生じないが、金属材料の表面を形成する金属の検出しうる量の溶解があるような性質である、請求項2記載の金属材料。

【請求項4】

芳香族基が、場合により1個以上の官能基で置換されているC₆-C₁₄芳香族残基であるか、または場合により酸素、窒素、硫黄もしくはリンから選択される1個以上のヘテロ原子を含む1個以上の官能基で置換されている4~14個の原子を有するヘテロ芳香族残基である、請求項1~3のいずれか1項記載の金属材料。

20

【請求項 5】

芳香族基が：

- 場合により、1個以上の二重または三重結合を含み、場合により、以下の基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されているビニルまたはアリル、ハロゲン原子により置換されている、1～20個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族基、

- 場合により、以下の基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されているビニルまたはアリル、ハロゲン原子により置換されている、アリール基、

- 以下の基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されているビニル、ハロゲン原子

からなる群より選択される1個以上の置換基を有する、請求項1～4のいずれか1項記載の金属材料。

【請求項 6】

20

芳香族基が、直接基質と反応することができる1個以上の置換基か、または、変換後に基質と反応することができる1個以上の前駆置換基を有し、前記基質が、有機樹脂、生物学的分子、化学的分子または錯生成剤からなる群より選択される、請求項1～5のいずれか1項記載の金属材料。

【請求項 7】

芳香族基が、有機樹脂と直接反応することができ、かつアリルもしくはビニル基、-(CH₂)_n-COOH、-(CH₂)_n-CH₂-OH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の置換基か、または変換後に有機樹脂と反応することができ、かつNO₂、N₂⁺、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CH₂O、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基である）、(CH₂)_n-NHPr、(CH₂)_n-N(P_r)₂、(CH₂)_n-N=P_r（ここで、PrおよびP_rは保護基であり、nは1～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の前駆置換基を有する、請求項1～5のいずれか1項記載の金属材料。

30

【請求項 8】

芳香族基が、生物学的分子と直接反応することができ、かつ-(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の置換基か、または変換後に生物学的分子と反応することができ、かつNO₂、N₂⁺、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基であり、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の前駆置換基を有する、請求項1～5のいずれか1項記載の金属材料。

40

【請求項 9】

芳香族基が、機能性有機分子と直接反応することができ、かつNO₂、(CH₂)_n-CONH₂、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-CH₂OH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）、SO₂H、SO₃H、SO₂R、SO₃R（ここで、Rは1～20個の炭素原子を有する脂肪族または芳香族炭素鎖である）からなる群より選択される1個以上の置換基か、または変換後に機能性有機分子と反応することができ、かつNO₂、(CH₂)_n-CONH₂、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基である）、(CH₂)_n-NHPr、(CH₂)_n-N(P_r)₂、(CH₂)_n-N=P_r（ここで、PrおよびP_rは保護基である）、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-CH₂O

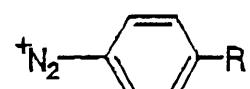
50

H (ここで、nは0～10の整数である)、SO₂Pr、SO₃Pr (ここで、PrはRの意味から選択される保護基である)からなる群より選択される1個以上の前駆置換基を有する、請求項1～5のいずれか1項記載の金属材料。

【請求項10】

芳香族基が、ジアゾニウムカチオン：

【化1】



1 R = NO₂

2 R = I

3 R = COOH

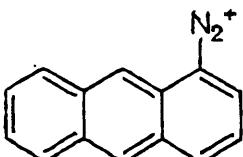
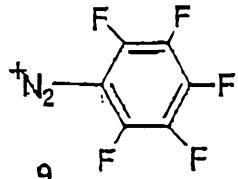
4 R = CH₃

5 R = n-C₄H₉

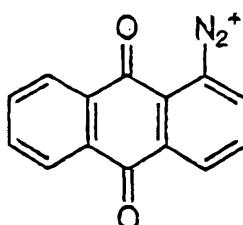
6 R = n-C₁₂H₂₅

7 R = OC₁₂H₂₅

8 R = OC₁₆H₃₃



10



11

10

20

30

の芳香族基より選択される、請求項1～9のいずれか1項記載の金属材料。

【請求項11】

金属が、鉄、ニッケル、白金、金、銅、亜鉛、コバルト、チタン、クロム、銀、ステンレス鋼、チタン合金、クロム-コバルト合金、モリブデン、マンガン、バナジウムから選択される、請求項1～10のいずれか1項記載の金属材料。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項記載の表面が修飾された金属材料を得るための金属材料の表面修飾法であって、金属材料を溶媒中のジアゾニウム塩溶液と接触させて、そして同じくジアゾニウム塩溶液と接触させたアノードに比して、金属材料を負に分極させることによって、芳香族基を含有するジアゾニウム塩の電気化学的還元により、前記材料の表面に芳香族基を結合させることからなることを特徴とする方法。

【請求項13】

請求項12記載の金属材料の表面修飾法であって、隔膜または膜を介して、アノードとカソードを互いから分離することを特徴とする方法。

【請求項14】

電気化学的反応が電解質の存在下に行われ、アノード部およびカソード部が分離され、アノード部が溶媒および電解質を含み、かつカソード部が溶媒、電解質およびジアゾニウム塩を含むことを特徴とする、請求項12または13記載の方法。

【請求項15】

ジアゾニウム塩が、式：ArN₂⁺X⁻ (式中、Arはジアゾニウム塩の芳香族基を表し、Xはアニオンを表す)に対応し、ジアゾニウム塩が、ジアゾニウム塩の芳香族基に対応するラジカルArの還元電位より負ではない還元電位を有し、アニオンX⁻が、ハロゲン

40

50

、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸、カルボン酸塩およびヘキサフルオロリン酸塩由來のアニオンから選択されることを特徴とする、請求項12～14のいずれか1項記載の方法。

【請求項16】

電気化学的手段により、表面が芳香族アミノ化基で修飾された金属材料を製造するための、請求項12～15のいずれか1項記載の方法であって、芳香族ジアゾニウム塩をニトロラジカルで置換すること、およびニトロラジカルのアミノラジカルへの還元があるまで電気化学的還元を保持することを特徴とする方法。

【請求項17】

ジアゾニウム塩の電気化学的還元を、特に、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびベンゾニトリルからなる群より選択される非プロトン性溶媒中で行う、請求項12～16のいずれか1項記載の方法。 10

【請求項18】

ジアゾニウム塩溶液が、第四級アンモニウム塩またはリチウム塩からなる支持電解質を含むことを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項19】

有機ジアゾニウム塩の電気化学的還元を、プロトン性溶媒と酸を含む溶媒中で行う、請求項12～16のいずれか1項記載の方法。 20

【請求項20】

プロトン性溶媒が、水、メタノール、エタノールもしくはそれらの混合物からなる群より選択されるか、またはプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒を混合し、得られた混合物がプロトン性溶媒の特性を有するものであることを特徴とする、請求項19記載の方法。 20

【請求項21】

酸が、硫酸、塩酸、硝酸、亜硝酸、リン酸またはテトラフルオロホウ酸から選択されることを特徴とする、請求項19または20記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、表面が修飾された金属材料、その製造法および修飾された材料の使用法に関する。

【0002】

炭素電極上でのジアゾニウム塩の電気化学的還元により、アリール基を炭素表面に共有結合させ得ることは既に示されている^[1]。この化学反応は、アセトニトリル中の非プロトン性媒体中だけでなく、水性酸性媒体中でも実施することができた。 30

【0003】

多様なジアゾニウム塩を用いて得られる単分子層は、種々の方法：サイクリックボルタンメトリー、光電子分光法(XPS)、振動分光法[P M I R R A S - Polarization Modulation InfraRed Reflexion Absorption Spectroscopy(偏光変調赤外反射吸収分光法

-)およびラマン分光法^[2]]、ならびにラザフォード後方散乱分光法(RBS)で特徴付けられる。グラフトは、ガラス状炭素のペンダント結合上でも、高配向熱分解黒鉛[Highly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG)]の基準平面上(すなわち、sp²炭素上)でも生じる。周知のハロゲン化アリール還元^[3]に基づけば、このグラフト反応は、ジアゾニウム塩の電気化学的還元中に生成される極めて反応性のアリール基に帰因する。電子移動速度に及ぼすこれらのグラフトされた有機層の影響が測定された^[4]。これらの有機単分子層は、酸化還元酵素の結合^[1b]、タンパク質の吸着制限^[5]、電気化学アッセイにおけるアスコルビン酸からのドーパミンの識別^[6]、およびガラス状炭素流速検出器の検査^[7]用に用いられている。(電気化学を用いることがない)単純なジアゾニウム塩の化学反応により、アリール基をカーボンブラックに結合させて、プラスチック、ゴムおよび繊維工業用の材料を製造することが可能になった^[8]。水素化シリコンSi(111)上のジアゾニウム塩の電気化学的還元により、シリコン上にアリール基の高密度層を得ることも可能である^[9]。 40

【0004】

現在までのところ、金属材料の表面上への芳香族基のグラフトは実施されていない。

【0005】

本発明は、特に、金属材料の表面上への芳香族基のグラフトに関する。

【0006】

本発明は、特に、金属材料の表面上への芳香族基の経時的に安定なグラフトに関する。

【0007】

本発明は、概略の1つとして、場合により官能基で置換されている芳香族基を、表面に結合させることにより、表面が修飾された金属材料に関する。

【0008】

安定な金属-炭素結合の形成が可能であることが思いがけなく見出されたが、その炭素は芳香族基にはめこまれている。

10

【0009】

「芳香族基」とは、1個以上の独立もしくは縮合したベンゼン環、および/または1個以上のベンゼンから誘導された複合環を有する環式化合物から誘導された基を意味する。この基は当然、ヘテロ環式環および/または種々の置換基ならびに場合によりN、OおよびSなどのヘテロ原子を含む炭化水素鎖をさらに含むことができる。

【0010】

用語「芳香族基を表面に結合させることにより、表面が修飾された金属材料」とは、約10の最小厚さを有し得る層、すなわち単分子層が、金属材料の表面上にグラフトされていることを意味する。

20

【0011】

一般に、本発明に従って金属材料の表面上にグラフトされた層は、約10～約1mmで変化する厚さを有する。

【0012】

用語「場合により官能基で置換されている芳香族基」とは、以下の記載の中で明らかになるが、グラフトされた芳香族基がその後で化学変換を受け得ることを意味する。

【0013】

本発明の化学材料において、表面と、それを修飾する芳香族基との間の結合の性質は、共有結合型の炭素-金属結合であり、特に超音波洗浄に耐えるような結合である。

30

【0014】

用語「共有結合型の炭素-金属」とは、炭素の軌道と金属の軌道が重なることによって得られる強力な非イオン結合を意味する。

【0015】

炭素-金属結合の超音波洗浄耐性の条件は、後に記載する実施例で例として説明する。

【0016】

有利な実施態様によれば、本発明の金属材料において、芳香族基は、場合により、1個以上の官能置換基で置換されているC₆～C₁₄芳香族残基であるか、または場合により、酸素、窒素、硫黄もしくはリンから選択される1個以上のヘテロ原子を有する1個以上の官能置換基で置換されている4～14個の原子を有するヘテロ芳香族残基である。

40

【0017】

別の実施態様によれば、本発明の金属材料において、芳香族基は、以下からなる群より選択される1個以上の置換基を含む：

- 場合により、1個以上の二重または三重結合を含み、場合により、以下の基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されているビニルまたはアリル、ハロゲン原子により置換されている、1～20個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族基、

- 場合により、基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、

50

シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されたビニルまたはアリル、ハロゲン原子により置換されている、アリール基、

- 以下の基：カルボキシル、NO₂、ジ置換保護アミノ、モノ置換保護アミノ、シアノ、ジアゾニウム、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ、1～20個の炭素原子を有するアルコキシカルボニル、1～20個の炭素原子を有するアルキルカルボニルオキシ、場合によりフッ素化されているビニル、ハロゲン原子。

【0018】

別の実施態様によれば、本発明の金属材料は、芳香族基が、直接基質と反応することができる1個以上の置換基か、または、変換後に基質と反応することができる1個以上の前駆置換基を含むような材料であり、基質は、有機樹脂、生物学的分子、化学分子または錯生成剤からなる群より選択される。

【0019】

別の実施態様によれば、本発明の金属材料は、芳香族基が、有機樹脂と直接反応することができ、かつアリルもしくはビニル基、-(CH₂)_n-COOH、-(CH₂)_n-CH₂-OH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の置換基か、または変換後に有機樹脂と反応することができ、かつNO₂、N₂⁺、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基である）、(CH₂)_n-NHP_r、(CH₂)_n-N(P_r)₂、(CH₂)_n-N=P_r（ここで、P_rおよびPrは保護基であり、nは1～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の前駆置換基を含むような材料である。

【0020】

別の実施態様によれば、本発明の金属材料は、芳香族基が、生物学的分子と直接反応することができ、かつ-(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の置換基か、または変換後に生物学的分子と反応することができ、かつNO₂、N₂⁺、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基であり、nは0～10の整数である）からなる群より選択される1個以上の前駆置換基を含むような材料である。

【0021】

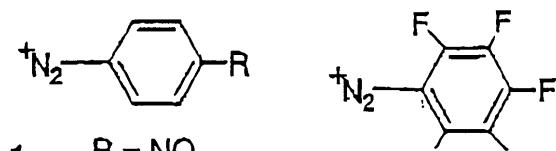
別の実施態様によれば、本発明の金属材料において、芳香族基は、NO₂、(CH₂)_n-CONH₂、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-CH₂OH、(CH₂)_n-NH₂（ここで、nは0～10の整数である）、SO₂H、SO₃H、SO₂R、SO₃R（ここで、Rは1～20個の炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭素鎖）からなる群より選択される機能性有機分子と直接反応することができる1個以上の置換基か、または、NO₂、(CH₂)_n-CONH₂、(CH₂)_n-COOPr（ここで、Prは保護基である）、(CH₂)_n-NHP_r、(CH₂)_n-N(P_r)₂、(CH₂)_n-N=P_r（ここで、P_rおよびPrは保護基である）、(CH₂)_n-CN、(CH₂)_n-CHO、(CH₂)_n-COOH、(CH₂)_n-CH₂OH（ここで、nは0～10の整数である）、SO₂Pr、SO₃Pr（ここで、PrはRの意味から選択される保護基である）からなる群より選択される機能性有機分子と変換後に反応することができる1個以上の前駆置換基を含む。

【0022】

本発明の別の実施態様によれば、芳香族基は、ジアゾニウムカチオン：

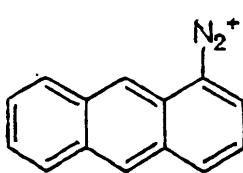
【0023】

【化2】

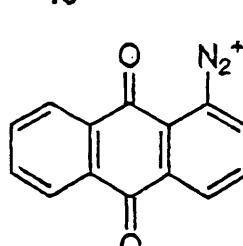
1 R = NO₂

2 R = I

3 R = COOH

4 R = CH₃5 R = n-C₄H₉6 R = n-C₁₂H₂₅7 R = OC₁₂H₂₅8 R = OC₁₆H₃₃

10



20

11

【0024】

の芳香族基から選択される。

以後、ジアゾニウム塩は、上記に示されているそれらの番号で識別される。

以下の化合物：

【0025】

【化3】

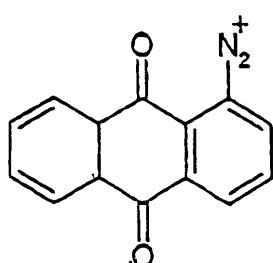


30

1

2

3



40

11

【0026】

は、それらの置換基が、サイクリックボルタンメトリー (NO₂、キノン)、XPS または RBS (NO₂、I、COOH) および P MIRRAS (NO₂) により、容易に特徴づけられる能够で有利に用いられる。他のジアゾニウムは、腐蝕速度を低下させる、それらのありうる疎水性の性質のために選択された。

【0027】

本発明の有利な実施態様によれば、金属は、純金属または合金、特に、鉄、ニッケル、白金、金、銅、亜鉛、コバルト、チタン、クロム、銀、ステンレス鋼、チタン合金、クロム-コバルト合金、モリブデン、マンガン、バナジウムから選択される。

50

【0028】

本発明の金属材料の製造には、金属材料を溶媒中のジアゾニウム塩溶液と接触させて、同じくジアゾニウム塩溶液と接触させたアノードに比して、金属材料を負に分極させて、芳香族基を含有するジアゾニウム塩の電気化学的還元により、金属材料の表面上に芳香族基を固定することからなる方法を用いることが可能であり、場合により、例えば、隔膜または膜を介して、アノードとカソードを互いから分離することができる。

【0029】

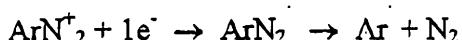
アリール基を炭素上にグラフトさせると、有機化学の通常の結合である炭素-炭素結合が得られる。おそらく、ガラス状炭素上での結合はペンダント結合によって起こり、高配向熱分解黒鉛上では、s p²炭素からs p³炭素への変換によって起こる。鉄-炭素結合、またはより一般的な金属-炭素結合に関しては、これらは、はるかに稀であり、さらに、電極金属上でのジアゾニウムの還元により、芳香族基が表面上に強力に固定され得ることを示唆するものはない。さらに、鉄または亜鉛、ましてや銅やチタンのようなより貴ではない金属上で有機基質を還元することは通常、あり得ない。貴金属に関しては、まさに、基質、反応中間体または最終生成物と反応しないので、分子電気化学における電極として一般に用いられている。したがって、本発明の方法は、現在の知識に基づいては予見し得ない。

【0030】

本方法において、ジアゾニウム塩が、式：ArN⁺₂X⁻（式中、Arはジアゾニウム塩の芳香族基を表し、X⁻はアニオンを表す）に対応すると仮定した場合、ジアゾニウムカチオンArN⁺₂の電気化学的反応は以下の反応式に対応する：

【0031】

【化4】



【0032】

したがって、ジアゾニウムカチオンの還元は、金属材料の表面を攻撃し、そして表面上に固定状態になり得るラジカル形態で、芳香族基を、ジアゾニウム塩から遊離させる。

【0033】

ジアゾニウム塩は、それから生成されるラジカルよりも容易に還元され得るために選択された。したがって、本発明によれば、用いられるジアゾニウム塩の還元電位は、ジアゾニウム塩の芳香族基に対応するラジカルArの還元電位よりも負でないことが必要である。

【0034】

実際には、ジアゾニウム塩の還元電位がラジカルArの還元電位よりも負であれば、ラジカルArは、ジアゾニウム塩の電気化学的還元中にAr⁻に還元され、Ar⁻は、金属材料に固定されることなく、残留水または溶媒自体によりプロトン化されてArHを形成するであろう。

【0035】

ジアゾニウム塩の還元電位に関するこの後者の条件は、ほぼすべてのジアゾニウム塩で満たされる。

【0036】

本発明の1つの実施態様によれば、アノードとカソードを分離しない。

【0037】

この場合、アノードとカソードをジアゾニウム塩含有溶液に浸す。電流規制モード(intiostatic mode)で作用させる場合には、2つの電極で十分である。電位規制モード(potentiostatic mode)で作用させる場合には、同じ溶液に浸漬させた参照電極を加える必要がある。

【0038】

さらに別の実施態様によれば、アノードとカソードを、例えば隔膜または膜で分離する。

10

20

30

40

50

【0039】

この場合、電流規制モードで作用させる場合には2つの電極だけが必要である。電位規制モードで作用させる場合には、カソード部に参照電極を加える必要がある。

【0040】

本発明はさらに、電気化学的還元を電解質の存在下で行い、場合によりアノード部とカソード部を分離し、アノード部が溶媒および電解質を含み、かつカソード部が溶媒、電解質およびジアゾニウム塩を含む方法に関する。

電気化学的還元は電解質の存在下に実施することができる。

この配置に従えば、アノードとカソードを分離させる必要がない。

【0041】

どちらも溶液に浸漬させる。電流規制モードにおいては2つの電極で十分である。電位規制モードの場合には参照電極を加える必要がある。

10

【0042】

本発明の別の実施態様によれば、アノードとカソードは膜または隔膜で分離することができる。電流規制モードの場合には2つの電極で十分である。一方、電位規制モードの場合には、カソード部に参照電極を加える必要がある。

【0043】

有利な実施態様によれば、本発明の方法において、ジアゾニウム塩は、式： $A_r N_2^+ X^-$ （式中、 A_r は芳香族基を表し、 X はアニオンを表す）に対応し、ジアゾニウム塩は、その芳香族基に対応するラジカル A_r の還元電位より負ではない還元電位を有し、ジアゾニウム塩の X^- アニオンは、ハロゲン、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸、カルボン酸塩およびヘキサフルオロリン酸塩から選択するのが有利である。

20

【0044】

別の実施態様によれば、本発明の方法において、ジアゾニウム塩の還元電位よりも負の電位での電解によるか、または定電流（電流規制モード）下で、ジアゾニウム塩が還元される電位範囲での反復サイクリックボルタントリーによって還元を実施する。

【0045】

ジアゾニウム塩が還元される電位範囲での反復サイクリックボルタントリーによってジアゾニウム塩の還元を実施する場合、ジアゾニウム塩の還元波よりも負ではない電位と、還元波よりも負の電位の間で連続スキヤンを実施する。

30

【0046】

ジアゾニウム塩の還元電位よりも負の電位でジアゾニウム塩の還元を実施する場合、カソード電位は、ジアゾニウム塩の還元波レベル、またはジアゾニウム塩の還元波電位よりも負の電位に設置する。電流規制モードで還元を実施する場合、電解電流は、ジアゾニウム塩のみが還元されるような値に設定する。

【0047】

別の実施態様によれば、本発明の方法において、ジアゾニウム塩の濃度は $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル/Lである。

【0048】

別の実施態様によれば、電気化学手段により、表面が芳香族アミノ化基で修飾された金属材料を製造する本発明の方法において、芳香族ジアゾニウム塩をニトロラジカルで置換し、水性酸性媒体中でニトロラジカルのアミノラジカルへの還元があるまで電気化学的還元を維持する。

40

【0049】

別の実施態様によれば、本発明の方法において、ジアゾニウム塩の電気化学的還元は、特に、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびベンゾニトリルからなる群より選択される非プロトン性溶媒中で行う。

【0050】

別の実施態様によれば、本発明の方法において、ジアゾニウム塩溶液は、第四級アンモニウム塩またはリチウム塩、特にテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートから

50

なる支持電解質を含む。

【0051】

本発明の方法において、有機ジアゾニウム塩の電気化学的還元は、酸性媒体中のプロトン性溶媒中で行うことができる。

【0052】

本発明の別の実施態様によれば、プロトン性溶媒は、水、メタノール、エタノールもしくはそれらの混合物からなる群より選択されるか、または、得られた混合物は、プロトン性溶媒の特性を有すると理解されるならば、プロトン性溶媒を非プロトン性溶媒と混合する。

【0053】

別の実施態様によれば、本発明の方法において、酸は、硫酸、塩酸、硝酸、亜硝酸、リン酸またはテトラフルオロホウ酸から選択される。

【0054】

本発明の方法において、別の有利な実施態様によれば、溶液のpHは、2未満である。

本発明はさらに、上記方法の実施により得られる金属材料に関する。

【0055】

本発明の金属材料は、その表面とそれを修飾する芳香族基との間の結合が、アノード掃引を、金属材料表面を形成する金属の腐蝕電位から出発して実施すると、上記金属の検出しうる量の溶解には関与するが、上記結合を破壊しない、少なくとも1つの電位が存在するような結合であることを特徴とすることができます。

【0056】

本発明の金属材料は、さらに、その表面とそれを修飾する芳香族基との間の結合の性質が、表面が修飾された金属材料に、腐蝕電位から、約75mV、よりアノードの電位までの範囲でアノード掃引を適用すると、上記結合の破壊は起こらないが、金属材料の表面を形成する金属の検出しうる量の溶解があるような性質であることを特徴とすることができます。

【0057】

ジアゾニウム塩は、金属材料の表面を修飾する目的で、別個に、反応器に添加する前に製造するか、または従来技術の標準的な方法にしたがって、ジアゾニウム塩の形成に必要な成分を反応器に一緒に入れてin situで製造する。

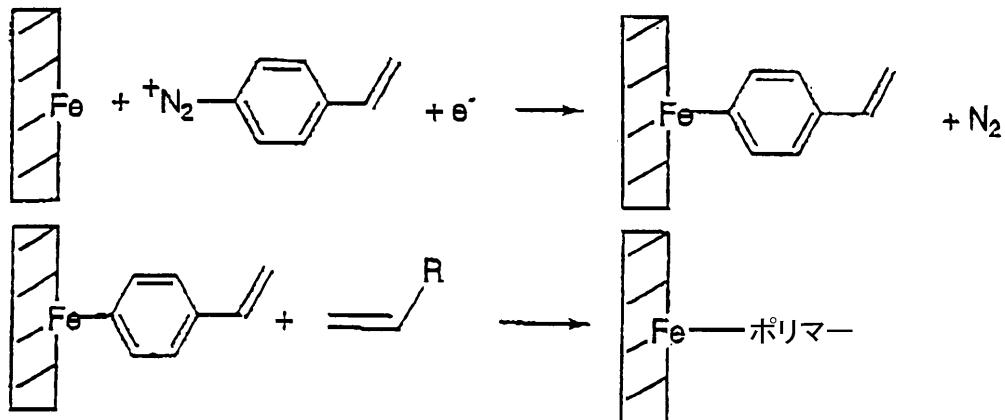
【0058】

本発明はさらに、上記で定義した金属材料の任意の用途、特に以下の用途に関する。

1. 直接得られた層、または重合可能な置換基から得られたポリマー層により金属を腐蝕から保護すること。例えば：

【0059】

【化5】



【0060】

2. 金属表面上に、摩擦特性を改善する分子（例えば、過フッ化分子）または潤滑剤（

10

20

30

40

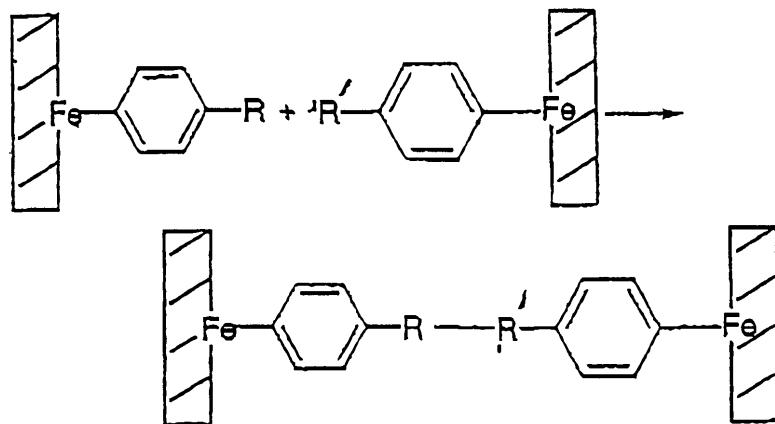
50

例えば、鉱油およびグリースに対する親和性を有する長鎖アルカン)に対して高い親和性を有する分子を配置して潤滑にすること。

3. それぞれ、上記方法で修飾され、R基およびR'基が互いに化学反応することができる2つの金属表面を接着させること。

【0061】

【化6】



10

【0062】

20

4. 金属表面(チタン、チタン合金、ステンレス鋼、クロム・コバルト合金)を、例えば:

- タンパク質の付着を阻止する、芳香環に置き換わるポリエチレングリコールタイプの鎖;
- 骨成長を促進し得る、モルフォゲンタンパク質などのタンパク質;
- 殺菌表面を形成する、芳香族基に置き換わる抗生物質

で被覆してバイオマテリアルを改良すること。

【0063】

実施例

実験セクション

30

化学製品、電極。

ACNは、メルク社(Merck)製(Uvasol)、H₂SO₄はプロラボ社(Prolabo)製(Tritinorm)、Nb₄B₄F₄はフルカ社(Fluka)製(puriss.)である。ジアゾニウム塩1および1'は市販品[アルドリッヂ社(Aldrich)製]であり、塩3の合成は記載されている^[1c]。塩2、3~6、9、10は、市販品のアミンから出発し、標準的な方法^[27]により得た。ジアゾニウム塩は、冷蔵庫保存した。

【0064】

4-ヨードベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート2^[28]

M.p. 126 (文献では123~124) ; ¹H NMR (200MHz, DMSO) : δ = 8.4 (q, 4H, 芳香族)。

40

【0065】

4-メチルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート4^[29]

M.p. 110、分解(文献では110、分解) ; ¹H NMR (200MHz, DMSO) : δ = 2.5 (q, 3H, CH₃) , 7.8~8.5 (2d, 4H, 芳香族)。

【0066】

4-n-ブチルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート5^[28]

氷浴に入れた三角フラスコ中で、4-n-ブチルアニリン(149mg, 1mmol)をHBF₄(34%, d = 1.23, 3mmol, 30ml)に溶かし、15分間攪拌し、次いで、NaNO₂(1.5mmol, 103mg)を加えた。混合物を20分間攪拌した。次いで、CH₂C_l₂(30ml)を加え、有機層と水性層を分離する。有機層をMgSO₄で乾燥し、蒸発さ

50

せて、薄黄色の固体を得た。文献に示されているように、融点の測定は不可能であった^[28] ; ¹H NMR (200 MHz, DMSO) : δ = 0.9 (t, ³J = 6 Hz, 3 H, CH₃), 0.8 - 2.8 (m, 5 H, CH₂), 2.8 (t, ³J = 8 Hz, 2 H, ベンジルCH₂), 7.6 - 8.5 (1, ³J = 8 Hz, 4 H, 芳香族)。

【0067】

4-n-ドデシルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート⁶ [30]
M.p. 70、分解; ¹H NMR (200 MHz, DMSO) : δ = 0.85 (t, ³J = 6 Hz, 3 H, CH₃), 1.1 - 2.8 (m, 20 H, CH₂), 2.5 (t, ³J = 8 Hz, 2 H, ベンジルCH₂), 7.8 - 8.5 (q, ³J = 4 Hz, 4 H, 芳香族)。

【0068】

ジアゾニウム塩7は、4-ドデシルオキシアニリンから調製した^[31]。
白色固体、¹H NMR (200 MHz, DMSO) : δ = 0.8 - 1.8 (m, 25 H, 脂肪族プロトン), 4.3 (t, 2 H, O-CH₂), 7.5 - 8.5 (q, ³J = 8 Hz, 4 H, 芳香族)。

【0069】

ジアゾニウム塩8は、同じ方法で調製したが、このジアゾニウム塩は、白色固体アミンを少し多く含有していた。¹H NMR (200 MHz, DMSO) : δ = 0.8 - 1.8 (m, 33 H, 脂肪族プロトン), 4.2 (t, 2 H, O-CH₂), 7.2 - 8.5 (q, ³J = 8 Hz, 4 H, 芳香族)。

【0070】

電極は、金属線、例えば、エポキシ樹脂中で測定して1mmの直径を有する鉄線 (Johnson Matthey 99.99%) から、またはテフロンクランプで把持された直径3mmの軟鉄ボタンから製造した。軟鋼板 (Fe 95.68%、Co.31%、Mn 2.03%、P 0.05%、S 0.13%、N 0.56%、Si 0.10%、Cu 0.07%、Ni 0.18%、Cr 0.30%、Sn 0.01%、Al 0.58%を含有する) は、ソラック社 (Sollac company) によって寄贈された。

【0071】

電気化学装置

実験室で組み立てたポテンシオスタットを用いるか、またはEGGのVersastat IIシステムを用いて、電気化学曲線を得た。インピーダンス測定値は、EGG 263 Aポテンシオスタットおよび5210 EGG ロックイン増幅器を用いて得た。調べた周波数は、0.001 Hz ~ 20 kHzで変化させたものであり、腐蝕電流は、EGG腐蝕ソフトウェアを用いてターフェル直線から得た。

【0072】

表面特性

XPS、PMIRRASおよびRBS用の装置ならびに使用条件は既に記載されている^[1c]。

【0073】

実施例 I

鉄のグラフト

グラフトの電気化学テスト

非プロトン性媒体 (アセトニトリル (ACN) + 0.1M NBu₄BF₄) および水性酸性媒体 (ジアゾニウム塩は、pH 2超の水性酸性媒体中では安定ではない) 中で、グラフト反応を調べた。ACN + 0.1M NBu₄BF₄中で、鉄電極は、-0.1 ~ -2.3 V / SCE の電気活性範囲を有していた。希硫酸 (0.1N) 中では、この範囲は0に低下した。開放電圧 (腐蝕電圧)^[10]は、-0.58 V / SCE に位置し、その還元反応および酸化反応は異なるので、混成電圧に相当する。この電圧で流れるアノードまたはカソード部分電流は、腐蝕電流 (I_{corr}) と称される。電圧が正電圧に代わるとすぐに、鉄の酸化電流が優勢となるのに対し、電圧が負値にシフトすると、プロトンまたは酸素の還元が優勢になる^[11]。腐蝕電圧下においても、電流がゼロの場合であっても、鉄の酸化と

10

20

30

40

50

、プロトンおよび／または酸素の還元という現象が同時に起こっていることを想起すべきである。腐蝕電圧では、2つの電流は等しい。したがって、電気活性領域は、炭素電極のものとは完全に異なり、既に記載されているように^[1]、0 V / S C E 近くに位置するジアゾニウム塩の還元波を観測することは必ずしも可能ではない。

【 0 0 7 4 】

A C N 中で、鉄表面上にアリール基をグラフトさせる唯一の一般的な方法は、電圧を、ジアゾニウム塩含有溶液中では - 0 . 5 V / S C E よりもっと負の値に、0 . 1 N H₂S O₄ (この溶媒中では、- 0 . 7 5 V / S C E の最適電圧を決定し得ることが後に分る) 中では腐蝕電圧に近い値に設定することである。これを行う際には、ジアゾニウム塩は炭素上および鉄上で類似の電圧で還元されると想定される。水性媒体中でのジアゾニウム塩の還元電位および鉄の酸化電位により、熱力学的にジアゾニウム塩を鉄で還元することが可能になる。X P S 測定は、この自発的な反応が鉄上でグラフトでは極くわずかであるが、ステンレス鋼上では自発的なグラフトが観測されたことを示すことが後に分るであろう。

【 0 0 7 5 】

炭素上で、4 - ニトロフェニル基のグラフトを導く4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート1の還元を調べた。これらの基は、ニトロベンゼンと同じ電位に位置する非プロトン性媒体中のそれらの可逆還元波によって容易に特徴付けられる。先ず、鉄電極上のA C N + 0 . 1 M N B u₄ B F₄ 中のニトロベンゼンのサイクリックボルタモグラムを記録した。- 1 . 2 2 および - 1 . 7 5 V / S C E で2つの波 (図示せず) が観測され、第2波の高さは第1波のほぼ二倍であった。第1波は、復帰掃引時に - 1 . 0 0 V / S C E でアノード波が観測されるので、可逆性である。したがって、ニトロベンゼンの標準電位は E ° = - 1 . 1 1 V / S C E と測定することができた。このボルタモグラムは、炭素電極上で観測されるものと類似であった (図 1 a、1 b)。

【 0 0 7 6 】

次に、電極の電圧を、ジアゾニウム塩1 (c = 2 mM) を含有するA C N + 0 . 1 M N B u₄ B F₄ 溶液中で5分間 - 0 . 8 V / S C E に保持した。次いで、電極を超音波槽中で5分間入念に洗浄し、次いで、溶媒および支持電解質のみを含む新鮮な溶液に移した。これらの条件下で、ニトロベンゼン自体の電位に極めて近い電位で、幅広の可逆波が観測された (E_{p,c} = - 1 . 2 5 V / S C E および E_{p,a} = - 1 . 1 2 V / S C E) (図 1 c)。この実験は、4 - ニトロフェニル基が電極と共に移動すること、そして4 - ニトロフェニル基は、超音波槽中の洗浄に耐えるため、強固に固定されていることを明瞭に示した。図 2 a および図 2 b に、市販のアントラキノンジアゾニウム塩であるジアゾニウム塩11を用いて得られた結果を示した。上記のように修飾され、入念に洗浄された鉄電極は、標準電位 E ° = - 0 . 9 0 V / S C E に対応する E_{p,c} = - 0 . 9 3 V / S C E のカソードピークおよび E_{p,a} = - 0 . 8 8 V / S C E のアノードピークを有する可逆系を示した。それに対し、アントラキノンは、鉄電極上で、E ° = - 0 . 9 1 V / S C E 、すなわち、修飾電極と同じ電位で、電気化学系 (E_{p,c} = - 1 . 0 8 V / S C E および E_{p,a} = - 0 . 7 5 V / S C E) を示した。この実験により、ジアゾニウム塩1を用いて行った観測が確認された。さらに、ボルタモグラムの対称形状は、電極表面上にグラフトされた基に関して予測されたように、電極から、また電極に対して拡散しないレドックス系を示した。また、連続掃引中にこの系が極めて安定であることにも注目すべきである。ジアゾニウム塩10の還元により表面に結合したアントラセニル基でも類似の結果が得られた (図 1 8)。

【 0 0 7 7 】

先に、希 H₂S O₄ 中でジアゾニウム塩1を還元して、ガラス状炭素電極の4 - ニトロフェニル基による電気化学的修飾を行ったところ、A C N + 0 . 1 M N B u₄ B F₄ 溶液中で4 - ニトロフェニル基の信号が観測された。そのような結果は、ジアゾニウム塩1の還元により修飾された鉄電極では観測することができなかった。その理由は、グラフト電圧、E = - 0 . 7 5 V / S C E で酸性媒体中でジアゾニウム塩1を電解している間に、ニトロ基がアミンに還元されるからであり (上記と同じ条件下のガラス状炭素電極上のニトロベ

10

20

30

40

50

ンゼンのボルタモグラムは $6 e^- + 6 H^+$ の移動に対応する）、これは、電気化学的に還元されることができず、したがって、サイクリックボルタントリーでは観測されることができない作用である。しかし、0.1N H_2SO_4 中、 $E = -0.5 V / SCE$ でジアゾニウム塩 11 を還元して修飾し、入念に洗浄し、 $ACN + 0.1M NBu_4BF_4$ 溶液に移した鉄電極は、 $E = -0.7 V / SCE$ で、弱い可逆ボルタモグラム ($E_{pc} = -0.9 V / SCE$ および $E_{pa} = -0.6 V / SCE$) を示した。このボルタモグラム (図 3) は、先に 0.1N H_2SO_4 溶液中に 5 分間保持した鉄電極上での $ACN + 0.1M NBu_4BF_4$ 中のアントラキノンのものと類似である。酸性媒体中でのこれらの実験は、アリール基を鉄表面にグラフトさせることは可能であるが、得られるボルタモグラムは ACN 中でグラフトさせて得られるものとは異なることを示した。これは、可逆性が失なわれ、電子移動が遅くなることから明らかである。可逆性の喪失は、激しい洗浄にも拘わらず、酸性種が電極と共に移動することに帰因し得る。
10

【0078】

したがって、ジアゾニウム塩の還元による鉄表面の修飾は、 ACN でも水性酸性溶液中でも可能であったが、 ACN 中ではより容易に観測された。次に、これらの結果を他の方法によって確認した。

【0079】

有機層の振動スペクトル

炭素上の有機单分子層における場合のように、反射により单分子層の赤外スペクトルを得ることは難しい。しかし、これは、PMIRRAS (偏光変調赤外吸収分光法^[12]) によって達成し得る。軟鋼板 (腐蝕に対する保護が必要な工業材料である) 上でこのスペクトルを記録した。グラフトの前に、軟鋼板を入念に研磨し、超音波槽中、酸素の不在下に洗浄した。グラフトされなかった軟鋼板は、酸化物の特徴である $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ならびに炭酸塩および (おそらくグラフト後に大気中の二酸化炭素との反応から生じる) 炭酸水素塩に対応する 1400 および $1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を示す (図 4 a)。 $ACN + 0.1M NBu_4BF_4$ 溶液中のジアゾニウム塩 1 をグラフトさせた後では、 NO_2 基の対称および非対称振動^[13] が 1350 および 1522 cm^{-1} で、芳香族基の吸収が 1263 および 1600 cm^{-1} にはっきり見えた (図 4 b)。酸化物のピークは見られたが、炭酸塩のものは消えた。 $0.1N$ 硫酸中でグラフトを行うと、酸化物の厚い層または硫酸塩の存在に帰因し得る濃いバンドが 1180 cm^{-1} に観測されたが、 NO_2 基の信号が依然として観測することができた (図 4 c)。
20

【0080】

ラザフォード後方散乱スペクトル (RBS)

所与のエネルギーで後方散乱した He^+ イオンの数を測定するこの方法により、表面上の所与の原子種の存在およびそれらの数の特徴付けが可能になる。しかし、同定される原子の原子番号は鉄の原子番号より高いことが必要である。この条件を満たすために、入念に研磨した軟鋼板を、 ACN 中で 4-ヨードベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレートを還元してグラフトした。図 5 に、この板のスペクトルを示した。表 1 に、溶媒および電圧の関数としての種々のテストの結果を示した。鉄のピーク以外に観測された唯一のピークはヨウ素原子に対応し、これは、ヨウ素化 (iodated) 分子のグラフトの良い確証を与えた。さらに、分析により、グラフトがサンプル表面全体にわたって均一であり、かつイオンビーム下に安定に保たれることが示された。希硫酸中の電圧の最適値は、最大表面濃度に対応する $-0.75 V / SCE$ であった。より正の電位では、グラフトは、より負の電圧での表面の酸化およびプロトンの還元と競合する。表面濃度については後に説明する。
40

【0081】

X線光電子分光法 (XPS)

RBS および XPS は、前者のサンプリングの深さが後者より約 2 オーダー小さいので、相補的な表面分析法であることに留意すべきである。図 6 a、6 b、6 c および 6 d に、軟鋼板 (図 6 a)、4-ニトロフェニル基をグラフトさせた板 (図 6 b)、4-カルボキ
50

シフェニル基をグラフトさせた板(図6c)、および4-ヨードフェニル基をグラフトさせた板(図6d)の完全なスペクトルを示した。これらの一般的なスペクトルはすべて、285、530および710eVのエネルギーでのピークC_[1s]、O_[1s]、F_[2p]を表す。図6bは、電気化学処理後のジアゾニウム塩1のグラフトを明瞭に示した。このグラフトは、C_[1s]ピークと約400eVでの小ピークとの相対強度の明確な増大に反映されている。この領域を拡大してみると、400および406eVを中心とする2つのピークが見られ、後者はニトロ基に対応するのに対し、前者は汚染またはニトロ基の還元生成物に帰因し得る。O_[1s]ピークは、ニトロ基酸素の特徴的エネルギーである、533eVでの成分と、同時に酸化鉄に帰因する低結合エネルギーを有する成分とで調整されていることを指摘しなければならない。4-カルボキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート3の還元後、軟鋼板のスペクトルは、289eVでのC_[1s]ピークを有し、同時に、それぞれカルボキシ基のC=OおよびOHの炭素および酸素に帰する531および532eVでのO_[1s]信号、ならびに電解質のBF₄⁻イオンによる表面汚染に帰因するおよそ690eVでのF_[1s]ピークを有した(図6c)。軟鋼板を4-ヨードフェニル基で修飾した場合、ヨウ素原子からの信号は621eV(4.2%)に観測することができた(図6d)。C/I比6.25は、ヨードフェニル基について予測されるものに近似している。表面上の有機基の存在が単純な吸着または単純な化学反応によるのではないことを検証するために、先のものと同様に研磨、洗浄した同じ軟鋼板をACN+0.1M NBu₄BF₄中のジアゾニウム塩2の溶液に浸漬した。これらの条件下では、ヨウ素に対応する弱い信号が観測された(0.45%)。この弱い信号は、先に説明したように、鉄を介したジアゾニウム塩2の自発的な反応に帰因し得る。ジアゾニウム塩1、2または3の還元によってグラフトされた有機層によるFe_[2p]ピークの強度の減衰に留意する必要がある。特に、ジアゾニウム塩2のグラフトの場合、バックグラウンドノイズの顕著な増大も観測された。この分子は、一般スペクトルにもはやFe_[2p]の2重線が観測されないので、強力な被覆力を有するものと思われる。その代わりに、700~1000eV領域に、非弾性エネルギーの喪失増大に対応するバックグラウンドノイズの増大が観測された。

【0082】

さらに、グラフトが鉄表面では実際に生じるが、酸化物上では生じないことを検証するために、表面上に常に存在し得るXPSスペクトルを用いた。2つの軟鋼板を1N H₂SO₄中、+1V/SCHEまでの電位(鉄の不動態化領域に位置する電位)での掃引で不動態化した。このとき、酸化物層による不動態化は約20~約40%までの酸素ピークの増大として観測することができた。一方を、ACN+0.1M NBu₄BF₄中のジアゾニウム塩2の溶液に浸漬し、他方を、同じ溶液中で先のようにグラフトさせた。どちらの場合にも、それぞれ0.3%および0.4%に相当するヨウ素からの弱い信号しか観測されなかった。これらの信号は、研磨し、事前に洗浄し、その後上記のようにグラフトさせた軟鋼板上で観測されたもの(4.2%)よりはるかに小さい。これは、アリール基のグラフトが、鉄上では確かに起こるが酸化物層上では起こらないことを明らかに示している。

【0083】

電極キャパシタンス

電極表面に有機層を結合させると、追加の絶縁層が二重層と連続して加えられることにより電極キャパシタンスが低下するはずである。電極キャパシタンスは、インピーダンス法で測定し得る。ナイキストダイヤグラム(Z_{Im} 対 Z_{Re})を記録した(図7)。さらに、最大周波数からC_dを得ることが可能である^[15]。0.1N H₂SO₄中の直径3mmの純鉄電極のキャパシタンスは、207μF/cm²であった。(0.1N H₂SO₄中のジアゾニウム塩8を還元して)電極を4-ヘキサデシルオキシフェニル基で修飾した後、キャパシタンスは122μF/cm²に低下した。

【0084】

グラフトされた基の表面濃度

アリール基の表面濃度測定には2つの方法を用いることができる。第1の方法では、(電

10

20

30

40

50

極を完全に洗浄し、それを $\text{ACN} + 0.1\text{M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ に移した後で）（1回の電子移動により）表面にグラフトされたニトロ基の還元に用いられる電荷を測定する必要がある。これは、4-ニトロフェニル基で修飾した電極を用いて記録したボルタモグラムの積分に相当する^[1]。この方法の1つの難点は、この方法が積分のベースラインと最終電位の予測を必要とする点である。第2の方法は、RBSスペクトルの積分に基づく。この場合、電極のグラフトされた領域のみがビームに含まれていること、および表面がイオンビーム下に安定であることを確認しなければならない。どちらの方法も、事前に $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイアモンドペーストで研磨した電極の幾何面積（すなわち、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の板の場合 1 cm^2 ）に関する値を得る。

【0085】

10

表1の値は、比較可能な条件に関して首尾一貫した結果をもたらす。例えば、比較可能なサイズを有する4-ニトロフェニル基および4-ヨードフェニル基のグラフトにより類似の表面濃度が得られるが、結合させる基のサイズを、4-ヨードフェニルからアントラセニルまたはアントラセニル-9,10-ジオンへ増大させると表面濃度は低下した。グラフトを ACN 中で実施すると、表面濃度は、 $0.1\text{N} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で得られる値より高くなつたが、これは、アリール基のグラフトに利用可能な面積を減少させる硫酸中の表面酸化に帰因するか、または表面上に形成されるか、もしくは金属を透過^[16]し、表面特性を変えることにより、電気化学的反応をより困難にするであろう水素原子に帰因し得る。表1に示されている表面濃度は、炭素、特にHOPG（その幾何面積は実面積に極めて近似している）上で前に測定したものと比較することができる。

20

【0086】

表1. アリール基の表面濃度^[a]

【表1】

サンプル	溶媒 ^[c]	電解電位 V/SCE	測定法	表面濃度 mol/cm^2 ^[a]	
鉄 + 1	ACN	-0.85	CV	45×10^{-10}	30
鉄 + 11	ACN	-0.85	CV	12×10^{-10}	
鉄 + 12	ACN	-0.85	CV	8×10^{-10}	
鋼 + 2	ACN	-0.85	RBS	48×10^{-10}	
鋼 + 2	$0.1\text{N} \text{ H}_2\text{SO}_4$	-0.50	RBS	25×10^{-10}	
鋼 + 2	"	-0.65	RBS	22×10^{-10}	
鋼 + 2	"	-0.75	RBS	32×10^{-10}	
鋼 + 2	"	-0.85	RBS	15×10^{-10}	40
鋼	-	-	RBS	0	

[a]（幾何面積に関する）表面濃度。

[b]電極材料+グラフトに用いたジアゾニウム塩。

[c]グラフトに使用した。

【0087】

4-ニトロフェニル基の表面濃度は、HOPG上では $1.2 \sim 1.8 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2$ であるが、鉄板上と同じ条件下で研磨したガラス状炭素上では、ジアゾニウム塩1の還元により、 $4.0 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2$ の値を得た。したがって、鋼上と炭素上で得た値には良好な一致

50

が存在する。この結果を、クロノポテンシオメトリー曲線〔定電流下では $E = f(t)$ 〕を記録して、グラフトに要する電荷の消費量と比較した。ジアゾニウム塩 5 をグラフトさせる場合、最初の転移時間はジアゾニウム基の還元に対応する。炭素上および鉄上で、実質的に同一の転移時間が測定された。これは、ジアゾニウムが電極上でそれ以上還元されなくなる時間までの電極の完全被覆を得るために、同じ量の電荷が必要であることを示している。HOPG 上では、得られた表面濃度が、表面に対して垂直なアリール基の高密度単分子層に対応し、4-ニトロフェニル基および4-ヨードフェニル基が同一の表面を占め、アントラセニル基の方がより大きな表面を占める立体化学状況である、ことは^[1]先に示された。

【0088】

10

鉄および軟鋼の腐蝕に及ぼすグラフト層の影響

有機層の影響を、2つのパラメーター：分極抵抗 R_p および腐蝕電流 i_{corr} を測定することにより評価した。測定を行う前に、鉄または軟鋼の電極を入念に研磨し、 $HClO_4$ 中、定カソード電流下に酸洗いし^[17]、次いで、その値が経時に変化し得る開放電圧下に約3時間、測定媒体中に置き、安定させた^[17]。分極抵抗は、Stern and Geary の方法^[18, 19]を用いて0.1mV/s電位でのアノードおよびカソード掃引で得られた曲線勾配またはインピーダンスダイアグラムから得た。実数部および虚数部インピーダンスは、ナイキストダイアグラム（信号周波数の可変値に対する Z_{Re} の関数としての Z_{Im} ）から得た。これらのダイアグラムから、低周波数下の分極抵抗および最大 Z_{Im} 下の容量^[20, 21]（図7）が得られた。

【0089】

20

腐蝕速度を低下させるために、長鎖が酸素およびプロトンの拡散を制限し得る疎水性バリアを提供するように、長鎖アルキルを有するジアゾニウム塩（5、6、7、8）を選択した。同様に、化合物9も極めて疎水性のバリアを構成するはずである。結果を表2に示した。

【0090】

表2. 鉄または軟鋼の修飾された電極上の分極抵抗および腐蝕電流

【表2】

サンプル	ジアゾニウム 塩 ^[a]	腐食媒体	R_p ^[b] Ω	R_p ^[c] Ω	i_{corr} $\mu A/cm^2$	E_{corr} mV ^[d]	R_t ^[e]
鉄	None	0.1N H_2SO_4	1924	1600	179	-475	-
鉄	5	0.1N H_2SO_4	2206	2307	117	-520	35
鉄	6	0.1N H_2SO_4	2958	2721	101	-523	44
鉄	8	0.1N H_2SO_4	2042	2610	84	-541	53
鉄	9	0.1N H_2SO_4	2688	2500	125	-527	30
鋼	None	0.1N H_2SO_4	1358	1513	168	-546	-
鋼	5	0.1N H_2SO_4	3198	4819	48	-515	62
鋼	8	0.1N H_2SO_4	3126	3627	43	-530	66
鉄	None	5% $NaClO_4$	4317	4604	37	-690	-
鉄	5	5% $NaClO_4$	8205	9254	13	-637	64
鉄	8	5% $NaClO_4$	7167	7817	13	-636	64
鉄	None	5% KCl	3353	4319	34	-692	-
鉄	5	5% KCl	8999	9403	6	-738	82

[a] グラフトに用いた。

30

40

50

- [b] 曲線 $i = f(E)$ から得た。
- [c] インピーダンス曲線から得た。
- [d] mV / S C E 中。
- [e] 抑制効率

【 0 0 9 1 】

用いた3種の媒体中で、鉄または軟鋼表面のグラフトによる分極抵抗の増大および腐蝕電流の減少が観測された。2つの異なる方法で測定した分極抵抗に関して得られた結果には、良好な相関が存在した。表2は、 $R_i = 100 (1 - i_{cor}^{graft} / i_{cor})$ から計算した抑制効率 R_i を含む。腐蝕速度は、プロトンが主要酸化種である酸性媒体中でも、酸素が腐蝕に関与する中性媒体中でも低下した。酸性媒体中では、腐蝕電位は、優勢なカソード抑制^[23]に帰し得るカソード電位の方向へシフトした。中性媒体中では、腐蝕電位はアノードにシフトしたが、これは、有機膜が鉄の酸化をより困難にすることを表す。

【 0 0 9 2 】

グラフト層の安定性を電極の電位の関数として測定した。(ACN + 0.1M NBu₄BF₄溶液中のジアゾニウム塩2を還元して)4-ヨードフェニル基で修飾した鉄電極の電位を、0.1N H₂SO₄中の腐蝕電位から出発して1mV/sでアノード方向に、75および150mVから掃引した。次いで、表面をXPSおよびRBSで調べた。75mVの掃引では、ヨウ素の表面濃度に有意な変化は観測されなかつたが、150mVの掃引では、後者は0に低下した。0.07cm²の軟鋼電極上では、75mVのアノード掃引は、(原子吸収分光法により溶液をアッセイして検証した)溶解した鉄の9.8mCまたは5.10⁻⁸molの消費量に相当した。これは、アノード掃引の間に、有機基が鉄原子と同時に表面から剥離することを表す。

【 0 0 9 3 】

本発明の結果はまた、鎖の長さを増大させ、同時に鎖間で副結合(side bonding)させるように、オクチルトリエトキシシランを作用させた長鎖(C₁₂、C₁₈)アルカンチオールの鉄上での吸着と比較することもできる。0.5M NaClなどの低攻撃性媒体中のC₁₈アルカンチオールの場合、移動抵抗は、約4倍に増大し、オクチルトリエトキシシランとの反応後には約4.5倍に増大した。しかし、この方法の主要な欠陥は、チオールが表面からゆっくり脱着することである。したがって、この表面修飾は安定ではない。有機層は、強固にはグラフトされず、したがって超音波槽中で剥離する可能性があるのに対し、本発明の方法に従ってグラフトされた層はこの処置に耐える。

【 0 0 9 4 】

さらに、金属材料(Fe、Ni、Pt)を、アクリロニトリル、メタクリロニトリルまたはブテンニトリルなどのビニルモノマーの電気化学的還元により共有結合性の修飾をした。表面に共有結合した薄いポリマー膜(10~50nm)は、詳細に研究されており^[24, 25]、腐蝕保護に有効であることが判明している^[26]。この方法と本発明の方法との最も顕著な相違点は、グラフト層がアルキルタイプのものであり、金属に結合した第1の炭素が飽和脂肪族炭素であるのに対し、本発明では、この金属に結合した第1の炭素は芳香族炭素であるという点にある。この見地から見れば、2つの方法はかなり異なる。本発明の方法では、脂肪族ジアゾニウム塩が不安定であるために、脂肪族炭素をグラフトさせることは不可能であり、ビニルモノマーを用いる方法では、芳香族炭素をグラフトさせることはできない。他の相違点は以下の通りである。(a) 本発明の方法では、非重合单分子層のグラフトが可能であるのに対し、ビニルモノマーから得た有機層は必然的にポリマーである。(b) ビニルモノマーを用いる方法は、重合可能なモノマーの使用を含むのに対し、本発明は、(構造の任意の変化を許容する)ポリマーを予備形成し、これを溶液に入れ、次いで、これを化学反応により事前に金属表面にグラフトさせた有機層上に結合させる。(c) 本発明は、アミノフェニル基を有するポリマーを予備形成し、これらのアミノ基をジアゾニウム塩に変換し、次いでそのように官能化されたポリマーをグラフトさせることができるが、これはビニルモノマーを用いる場合には不可能である。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

したがって、表2に示されているように、ジアゾニウム塩の還元により得られる有機膜は腐蝕を低減させる。そのような有機膜は安定であり、かつ75mVのアノードエクスカーションに耐性であった。

【0096】

実施例ⅠⅠ

亜鉛のグラフト

自動車用の亜鉛めっき軟鋼板の生産に用いられる金属上での化合物1、5および10のグラフトを調べた。最初と最後のものは、容易に特徴付けすることができるのに対し、ジアゾニウム塩5は、金属の腐蝕からの疎水保護を提供することができた。

【0097】

図8a、8bおよび8cに、炭素電極(8a)、亜鉛電極(8b)上での(ACN+0.1M NBu₄BF₄中の)アントラセンのポルタモグラムと、最後に超音波槽中で入念に洗浄し、アセトニトリルおよび塩基塩のみを含有する溶液に移したACN+0.1M NBu₄BF₄中の塩10の2mM溶液中、-1.1V/SCEでグラフトさせた電極(8c)のポルタモグラムを示した。亜鉛上でのアントラセンの還元は、炭素上の場合と同様に可逆性であった($E_{pc} = -2.09V/SCE$ 、 $E_{pa} = -1.93V/SCE$ 、 $E^\circ = -2.01V/SCE$)。グラフト後に観測された波は、-2.2V/SCE、すなわちアントラセンのものと近似の電位に位置し、他方この波は、未だに解明されていない理由のために、その可逆性をほぼ完全に喪失していた。グラフトさせ、入念に洗浄した電極上のこの波の存在は、表面に結合した還元可能な基の存在を明らかに示しており、ピーク電位の類似性は、この信号が表面上にグラフトされたアントラセニル基に帰因し得ることを意味する。希硫酸中でグラフトを行った場合、同じ現象が観測された。

【0098】

4-ニトロベンゼンジアゾニウム1をグラフトさせると、同じ現象を観測することができた。図9aおよび9bに、炭素上のニトロベンゼンの可逆波($E^\circ = -1.23V/SCE$)を示し、図9bに、4-ニトロフェニル基をグラフトさせた亜鉛電極を示した。この波は、幅広で可逆性であり、その標準電位は、炭素電極上の溶液中のニトロベンゼンのものと同一であった。これは、4-ニトロフェニル基のグラフトが実際に起こったことを明らかに示す。

【0099】

4-ブチルフェニル基を(塩5の還元により)グラフトさせた亜鉛電極を0.1N H₂SO₄溶液に入れ、電位をアノード方向に掃引($v = 20mV/s$)すると、観測されるアノード電流は非処理電極上のものより約30%低くなつたが、これは、有機層によって亜鉛表面がある程度、保護されることを示す。

【0100】

実施例ⅠⅢ

銅のグラフト

銅は、ACN中では0V/SCE付近で、0.1N H₂SO₄中では-0.15V/SCE付近で電気化学的に酸化され、したがって、ジアゾニウム塩の-0.5V/SCE付近での還元を両媒体中で実施することができた。図10a、10bおよび11a、11bは、それぞれ、アントラキノン溶液およびニトロベンゼン溶液中の銅電極、さらにアントラキノン基およびニトロフェニル基でグラフトされた同じ電極を示した。これらの可逆系の電位の類似性は、銅のグラフトの証拠となる。

【0101】

実施例Ⅴ

ニッケルのグラフト

ニッケルは、ACNおよび0.1N H₂SO₄中で+0.1V/SCE付近で酸化される。したがって、ニッケル電極を-0.5V/SCE付近でグラフトさせることは可能であった。銅に関する図11aおよび11bに類似した図12aおよび12bは、ニッケル表面のグラフトの証拠となる(グラフトされた電極上では、4-ニトロフェニル基の波より

10

20

30

40

50

負ではない電位で前置波が観測される）。これらの可逆系の電位の類似性は、ニッケル上でグラフトが実際に起こることを示す。

【0102】

実施例V

コバルトのグラフト

コバルトは、ACN中では-0.2V/SCE付近で、また、0.1N H₂SO₄中では-0.2V/SCE付近で酸化される。したがって、コバルト電極を-0.5V/SCE付近でグラフトさせることは可能である。（銅に関する）図11a、11bおよび（ニッケルに関する）図12a、12bに類似した図13aおよび13bは、コバルト表面のグラフトの証拠となる。

10

【0103】

実施例VI

金のグラフト

酸化させるのが困難な金上では、前の場合のような、ニトロベンゼンの波（図14b）だけでなく、+0.2V/SCE付近のジアゾニウムの還元波（図14a）および最後にグラフトされた4-ニトロフェニル基の波（図14c）も観測することができる。したがって、グラフトは0V/SCE付近で実施され、図14bおよび14cの可逆系の電位の類似性は、金上での4-ニトロフェニル基のグラフトを明らかに示す。

【0104】

実施例VII

白金のグラフト

白金上でも同様の曲線を観測することができた。0V/SCE付近で実施されたグラフトは、表3に示されているようにXPSで確認することができた。斜め入射で増大するNO₂基の窒素は、406eVで明瞭に見ることができ、これは、窒素が層の外側に存在し、かつ有機層でマスクされた白金からの信号がほとんどすべて消失することを明らかに示す。

20

【0105】

表3. 4-ニトロフェニル基がグラフトされた白金表面のXPSスペクトル

【表3】

成分	C _{1s}	O _{1s}	総N _{1s}	N _{1s} (NO ₂)	Pt _{4f}
むきだしの白金	26.8	16.3	0	0	56.8
グラフトされた 白金 1)	64.7	20.7	14.35	7.2	0.33
白金 2)	64.3	18.9	16.8	9.5	0.00

30

(1) 垂直入射、

(2) 斜め入射

【0106】

実施例VIII

チタンのグラフト

図16a、16bに、ACN+0.1M NBu₄BF₄溶液中の研磨チタン電極（d=1mm）上のジアゾニウム塩1（E_{pc}=-0.2V/SCE）のボルタモグラムを示した。この不可逆波は、炭素表面上でのグラフト中に観測されたのと同様に第2掃引中に消失した（図16a）。したがって、グラフトを-0.5V/SCE付近に実施することは可能であった。超音波槽中、アセトンで入念に洗浄した後、この電極をアセトニトリルおよび支持電解質のみを含有する溶液に移した。次いで、炭素電極上のニトロベンゼン自体のものと極めて近似した、E°=-1.11V/SCEで表面上にグラフトされたニトロフェニル基の可逆ボルタモグラム（図16b）が観測された。グラフトされた4-ニトロフェニ

40

50

ル基の波は、その起源がまだ解明されていない、炭素上で観測されるものと類似の前置波の後にきた。

【0107】

表面のXPSスペクトルにより、表面に4-ニトロフェニル基がグラフトされたことが確認された。

【0108】

表4.4-ニトロフェニル基がグラフトされたチタン表面のXPSスペクトル

【表4】

	Ti % 459 and 464 eV	C %	O %	N %
研磨されたチタン板	33.5	23.0	42.6 533 eV 2.7	401 eV 1.0 406 eV 0
グラフトされたチタン板	14.9	42.0	38.4 533 eV 15.3	401 eV 1.6 406 eV 3.3

10

【0109】

チタン板のグラフト後、チタンからの信号の減少が観測されたが、有機層の存在、炭素の増加（研磨された板上での炭素は汚染に由来する）、533 eV のニトロ基の酸素の増加およびニトロ基の特徴である 406 eV (3.3%) の窒素からの信号の出現に帰因する。

20

【0110】

実施例IX

ステンレス鋼のグラフト

プロテーゼには一般にステンレス鋼316が用いられている。図17a、17bおよび17cに、同様に、316ステンレス鋼の電極上の1、ACN+0.1M NBu₄BF₄⁻ 2 mM 1中、-0.2 V / SCEでの電解によりグラフトされた4-ニトロフェニル基（図17b）および同じ溶液中でのニトロベンゼン（図17c）のボルタモグラムを示した。XPSスペクトルによってグラフトが確認された。

30

【0111】

表5.4-ニトロフェニル基がグラフトされたステンレス鋼316Lの表面のXPSスペクトル

【表5】

	Fe % 707及び710 eV	C %	O %	N %
研磨された鋼板	52.4	17.3	29.1 533 eV 3.6	401 eV 1.22 406 eV 0
グラフトされた鋼板	10.4	56.3	26.5 533 eV 12.3	401 eV 1.8 406 eV 5.0

40

ステンレス鋼板のグラフト後、鉄からの信号の弱化が観測されたが、有機層、炭素に帰因する信号の増加、ニトロ基の特徴である 533 eV の酸素からの信号および 406 eV の窒素からの信号の著しい増加に起因する。

【0112】

50

したがって、サイクリックボルタンメトリーとXPS分光法により、ステンレス鋼上のグラフトの存在が明確に確認された。

【0113】

比較実施例

比較実施例1

図19と図20との比較は、ジアゾニウム基の存在の重要性を示す。

【0114】

図19は、ニトロベンゼン(濃度 1mM)の存在下でアセトニトリル+塩基塩(0.1M N_4BuF_4)溶液中、鉄電極を-0.6V~-1.8Vで掃引して得た。次いで、同じ電位で20回の掃引を実施した。用いた方法は、ジアゾニウム塩のグラフトに用いたものと同じであった。

【0115】

次いで、電極を、超音波槽中、アセトンで5分間、クロロホルムで5分間洗浄した後、この電極を、アセトニトリルおよび塩基塩のみを含み、ニトロベンゼンを含まない溶液と接触させるステップ、および対応するボルタモグラム(図20)を記録するステップからなる新たなテストを実施した。信号は全く観測されなかった。用いた方法が、ジアゾニウム塩のグラフトに用いたものと同じであっても、電極上にはニトロベンゼン基はグラフトされなかった。したがって、これは、ジアゾニウム基が、グラフトに不可欠であることを示す。

【0116】

比較実施例2

p-ニトロフェノールを用いて、比較実施例1と同様の実験を実施した(図21および図22)。

【0117】

図21Bは、p-ニトロフェノール(濃度 1mM)の存在下でアセトニトリル+塩基塩(0.1M N_4BuF_4)溶液中、鉄電極を-0.6V~-1.6Vで掃引して得た。次いで、同じ電位で20回の掃引を実施した。用いた方法は、ジアゾニウム塩のグラフトに用いたものと同じであった(図21Aは、プランク電極に対応する)。

【0118】

次いで、前のように、電極を、超音波槽中、アセトンで5分間、クロロホルムで5分間洗浄した後、この電極を、アセトニトリルおよび塩基塩のみを含み、p-ニトロフェノールを含まない溶液と接触させるステップ、および対応するボルタモグラム(図22)を記録するステップからなる新たな実験を行った。信号は全く観測されなかった。ジアゾニウム塩のグラフトに用いたものと同じ方法に従っても、電極上にp-ニトロフェノール基はグラフトされなかった。したがって、これは、ジアゾニウム基が、グラフトに不可欠であることを示す。

【0119】

結論

金属電極：鉄、軟鋼もしくはステンレス鋼、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、チタン、金または白金上で、ジアゾニウム塩を還元することにより、表面上にアリール基がグラフトされることが示された。これらの基の存在は、サイクリックボルタンメトリー、XPS、PMIRRAS、RBSにより、またキャパシタンスの測定により証明された。これらの方法は、異なる物理的原理に基づいており、したがって、それらの結果を収斂することにより、グラフトの実体が証明される。いずれの場合でも、このグラフトは、超音波槽中の激しい洗浄に耐えるが、これは、単純な吸着を超えた強力な結合が存在することを意味する。サイクリックボルタンメトリーおよびRBSによる測定値は、分子膜が単分子層に近似していることを示した。これらの有機層、特に置換基としてアルキル鎖を有する有機層は、腐蝕に対して明白な有効性を示した。

【0120】

【表6】

10

20

30

40

50

参考文献

- [1] a) M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883-5884; b) C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, J. Pinson, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 113-123; c) P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaum, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201-207; d) M. Delamar, G. Desarmot, O. Fagebaum, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Savéant, *Carbon* **1997**, *36*, 801-807. 10
- [2] a) Y.C. Liu, R.L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11254-11259; b) P. Chen, R.L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3958-3965; K. Ray III, R.L. McCreery, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4680-4687.
- [3] a) M.D. Hawley in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section, Vol XIV* (Eds.: A.J. Bard, H. Lund), Marcel Dekker, New York, **1980**, pp179-280; b) J. Pinson, J.M. Savéant, in *Electroorganic Synthesis, Festschrift for Manucl Baizer* (Eds.: R.D. Little, N.L. Weinberg), Marcel Dekker, New York, **1991**, pp29-44. 20
- [4] (a) C. Saby, B. Ortiz, G.Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6805-6813; b) B. Ortiz, C. Saby, G.Y. Champagne, D. Bélanger, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6805-6813.
- [5] A.J. Downard, A.D. Roddick, *Electroanalysis*, **1995**, *7*, 376-378.
- [6] A.J. Downard, A.D. Roddick, A.M. Bond, *Anal. Chim. Act.*, **1995**, *317*, 303-310.
- [7] A.J. Downard, A.D. Roddick, *Electroanalysis*, **1997**, *9*, 693-698.
- [8] J.A. Belmont, R.M. Amici, C.P. Galloway (Cabot Corp.) PCT WO 96 18,688 [Chem. Abstr. **1996**, *125*, 144212t]. 30
- [9] a) C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem.B*, **1997**, *101*, 2415-2420; b) P. Allongue, Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, X. Wallart, *Electrochim. Act*, **1998**, *43*, 2791-2798.
- [10] C. Brett, A. Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, 1993.
- [11] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2237-2252.
- [12] a) T. Buffeteau, B. Desbat, J.M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 380-389. b) D. Blaudez, T. Buffeteau, J.C. Cornut, B. Desbat, N. Escafre, M. Pezolat, M. Turlet *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 869-874. 40
- [13] G. Varsanyi, S. Holly, L. Imre, *Spectrochim. Act.* **1967**, *23A*, 1205.

[14] a) M.M. Chehimi, M. Dclamar, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 46, C1-C4; b) B.J. Linndberg, K. Hamrin, G. Johanson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, *Phys. Scri.*, **1970**, 1, 286-298.

[15] A.J. Bard, L.J. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley, New York, 1993, p.3345.

[16] J.M. O'M. Bockris, *Surface Electrochemistry*, Plenum, New York, 1993, pp.745-852.

[17] K. Nozawa, N. Nishihara, K. Aramaki, *Corrosion Sci.*, **1997**, 39, 1625-1639.

10

[18] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, 104, 56-63.

[19] D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, 1443-1449.

[20] I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, **1972**, 2, 71-79.

[21] C. Gabrielli, M. Keddam, *Electrochim. Act.*, **1974**, 19, 355-362.

[22] F. Mansfield, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 515-518.

[23] G. Wranglen, *Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Institut för Metallskydd, Stockholm, 1972.

20

[24] G. Secayon, Y. Bouizem, C. Le Gressus, C. Reynaud, C. Boiziau, C. Juret, *Chem. Phys.*, **1982**, 91, 506-510.

[25] J. Charlier, C. Bureau, G. Lecayon, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 465, 200-208 and References therein.

[26] G. Deniau, G. Lecayon, C. Bureau, J. Tanguy in *Protective Coatings and Thin Films* (Eds.: Y. Pauleau, P.B. Bama), Kluwer Academic, Amsterdam, 1997, pp.265-278.

[27] B.S. Fumiss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman, London, 1989, p. 920.

30

[28] S.H. Korzeniowski, A. Leopold, J.R. Beadle, M.F. Ahern, W.A. Sheppard, R.K. Khanna, G.W. Gokel, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2153-2159.

[29] G. Balz, G. Schicmann, *Berichte*, **1927**, 60, 1188-1190.

[30] J. Bartulin, G. Cardenas, H. Maturana, A. Ramirez, H. Zunza, *Bol. Soc. Quim. Chil. Quim.* **1981**, 26, 1-5.

[31] A. Zinsou, M. Veber, H. Strzelccka, C. Jallabert, P. Forré, *New J. Chem.* **1993**, 17, 309-313.

40

[32] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Presses Polytechniques et Universaires Romandes, Lausanne, 1997, p.90.

【図面の簡単な説明】

【図 1 a】 (a) ガラス状炭素電極上のニトロベンゼン (濃度 = 2 mM) の $\text{ACN} + 0.1 \text{M} \text{ NBu}_4 \text{BF}_4$ 中でのサイクリックボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。参照 S C E。

【図 1 b】 (b) 鉄電極上の $\text{ACN} + 0.1 \text{M} \text{ NBu}_4 \text{BF}_4$ 中でのサイクリックボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。参照 S C E。

【図 1 c】 (c) 4 - ニトロフェニル基で修飾した鉄電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{M} \text{ NBu}_4$

50

BF_4 中でのサイクリックボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。参照 S C E。

【図 2 a】(a) アントラキノン基で修飾し、溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ に移した鉄電極のサイクリックボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。参照 S C E。

【図 2 b】(b) 溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4 + 3 \text{ mM}$ アントラキノン中の鉄電極のサイクリックボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。参照 S C E。

【図 3 a】(a) $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中のアントラキノン基で修飾した $d = 3 \text{ mm}$ の鉄電極上の溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのサイクリックボルタモグラム(電極は事前に $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中に 5 分間浸漬し、次いで洗浄した)。

【図 3 b】(b) 2 mM アントラキノン溶液中で修飾した $d = 3 \text{ mm}$ の鉄電極上の溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのサイクリックボルタモグラム(電極は、事前に $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中に 5 分間浸漬し、次いで洗浄した)。 10

【図 4 a】(a) 研磨した軟鋼板の P M I R R A S スペクトル。

【図 4 b】(b) ACN 中 4-ニトロフェニル 基で修飾した軟鋼板の P M I R R A S スペクトル。

【図 4 c】(c) $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中 4-ニトロフェニル 基で修飾した軟鋼板の P M I R R A S スペクトル。

【図 5】($\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中) 4-ヨードフェニル 基で修飾した軟鋼板の R B S スペクトル。

【図 6 a】(a) 清浄軟鋼板の X P S スペクトル。

【図 6 b】(b) 4-ニトロフェニル 基をグラフトさせた軟鋼板の X P S スペクトル。 20

【図 6 c】(c) 4-カルボキシフェニル 基をグラフトさせた軟鋼板の X P S スペクトル。

【図 6 d】(d) 4-ヨードフェニル 基をグラフトさせた軟鋼板の X P S スペクトル。

【図 7】(a) 鉄電極および(b) 4-ヘキサデシルオキシフェニル 基で修飾した鉄電極の $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 中でのインピーダンスのダイアグラム。

【図 8 a】(a) アントラセン溶液(濃度 = 2 mM)中の炭素電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。

【図 8 b】(b) アントラセン溶液(濃度 = 2 mM)中の亜鉛電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。

【図 8 c】(c) ($\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4 + 2 \text{ mM}$ 10 中) アントラセン基をグラフトさせた亜鉛電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのボルタモグラム。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。 30

【図 9 a】(a) ニトロベンゼンの存在下の炭素電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのボルタモグラム。

【図 9 b】(b) ($\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4 + 2 \text{ mM}$ 1 中) 4-ニトロフェニル 基をグラフトさせた亜鉛電極の $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中でのボルタモグラム。

【図 10 a】(a) アントラキノン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中での銅電極上のサイクリックボルタノメトリー。参照 S C E。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。 40

【図 10 b】(b) ($\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4 + 2 \text{ mM}$ 11 中) アントラキノン基をグラフトさせた後の溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中での銅電極上のサイクリックボルタノメトリー。参照 S C E。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。

【図 11 a】(a) ニトロベンゼン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中での銅電極上のサイクリックボルタノメトリー。参照 S C E.。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。

【図 11 b】(b) ($\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4 + 2 \text{ mM}$ 1 中) 4-ニトロフェニル 基をグラフトさせた後の溶液 $\text{ACN} + 0.1 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ 中での銅電極上のサイクリックボルタノメトリー。参照 S C E.。 $v = 0.2 \text{ V/s}$ 。

【図 12 a】(a) ジアゾニウム塩 1(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液 $\text{ACN} + 0.1$ 50

M NBu₄BF₄中でのニッケル電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。
v = 0 . 2V/s。

【図12b】 (b) ニトロベンゼン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのニッケル電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図12c】 (c) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄ + 2 mM 1中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのニッケル電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図13a】 (a) 溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中のコバルト電極のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。 10

【図13b】 (b) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄ + 2 mM 1中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後のコバルト電極のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図14a】 (a) 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート1の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図14b】 (b) ニトロベンゼン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図14c】 (c) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄ + 2 mM 1中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。 20

【図15a】 (a) 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート1の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での白金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図15b】 (b) ニトロベンゼン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での白金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図15c】 (c) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄ + 2 mM 1中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中での白金電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。 30

【図16a】 (a) 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート1(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのチタン電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図16b】 (b) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄ + 2 mM 1中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのチタン電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図17a】 (a) 4 - ニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート1の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのステンレス鋼電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。 40

【図17b】 (b) (ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中) 4 - ニトロフェニル基をグラフトさせた後の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのステンレス鋼電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図17c】 (c) ニトロベンゼン(濃度 = 2 mM)の存在下での溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのステンレス鋼電極上のサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図18】 (a) アントラセン(c = 2 . 5 mM)の存在下の鉄電極、(b) アントラセニル基をグラフトさせた鉄電極の溶液ACN + 0 . 1M NBu₄BF₄中でのサイクリックボルタンメトリー。参照SCE。v = 0 . 2V/s。

【図19】 ニトロベンゼン(濃度 = 1 mM)の存在下、溶液ACN + 0 . 1M NBu₄B 50

F_4 中での鉄電極上のサイクリックボルタモグラム。参照 S C E。 $v = 0.1 V/s$ 。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：5 $\mu A/cm$ (比較実施例 I)。

【図 20】 図 19 の鉄電極上のサイクリックボルタモグラム；このテストは、図 19 のボルタモグラムを得た後、(超音波槽中で完全に洗浄した後で) A C N + 0.1 M N B $u_4B F_4$ 溶液中、図 19 に用いたものと同じ電極を用いて行った。参照 S C E。 $v = 0.1 V/s$ 。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：0.8 $\mu A/cm$ (比較実施例 1)。

【図 21 A】 p - ニトロフェノール (濃度 = 1 mM) の存在下、A C N + 0.1 M N B $u_4B F_4$ 溶液中での鉄電極 (直径 1 mm) 上のサイクリックボルタモグラム。参照 S C E。 $v = 0.3 V/s$ 。曲線 (A) はブランク電極に対応する。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：0.8 $\mu A/cm$ (比較実施例 2)。

【図 21 B】 p - ニトロフェノール (濃度 = 1 mM) の存在下、A C N + 0.1 M N B $u_4B F_4$ 溶液中での鉄電極 (直径 1 mm) 上のサイクリックボルタモグラム。参照 S C E。 $v = 0.3 V/s$ 。曲線 (B) は、p - ニトロフェノールの存在下のボルタモグラムに対応する。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：0.8 $\mu A/cm$ (比較実施例 2)。

【図 22 a】 A C N + 0.1 M N B $u_4B F_4$ 溶液中の先の電極 (図 20 A および 20 B 参照) 上のサイクリックボルタモグラム。このテストは、図 21 B のボルタモグラムを得、超音波槽中でこの電極を完全に洗浄した後で行った。参照 S C E。(a) $v = 0.1 V/s$ 。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：0.8 $\mu A/cm$ (比較実施例 2)。

【図 22 b】 A C N + 0.1 M N B $u_4B F_4$ 溶液中の先の電極 (図 20 A および 20 B 参照) 上のサイクリックボルタモグラム。このテストは、図 21 B のボルタモグラムを得、超音波槽中でこの電極を完全に洗浄した後で行った。参照 S C E。(b) $v = 0.3 V/s$ 。横軸目盛：100 mV/cm。縦軸目盛：0.8 $\mu A/cm$ (比較実施例 2)。

【符号の説明】

S C E : 飽和カロメル電極

d : 電極直径

v : 掃引速度

A C N : アセトニトリル

c : 濃度

Z_{I_m} : インピーダンス虚数部

Z_{R_e} : インピーダンス実数部

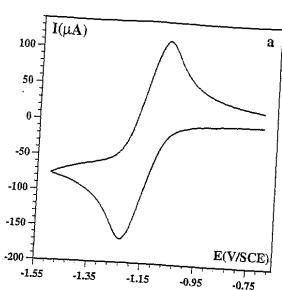
10

20

30

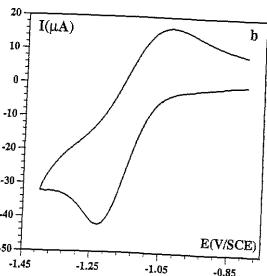
【図1 a】

Figure 1 a



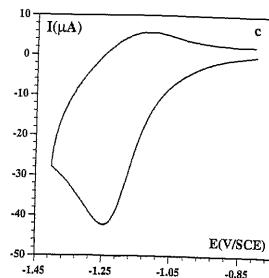
【図1 b】

Figure 1 b



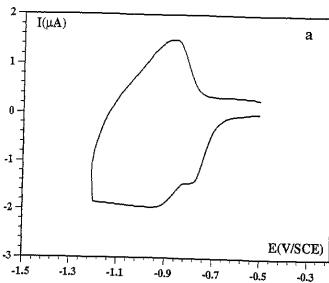
【図1 c】

Figure 1 c



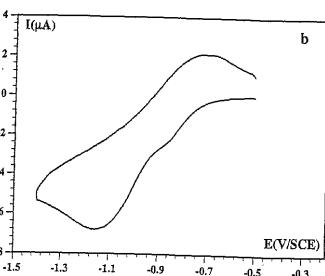
【図2 a】

Figure 2 a



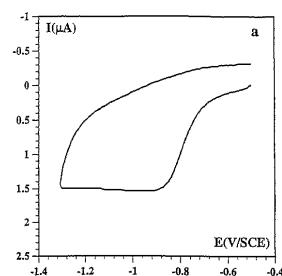
【図2 b】

Figure 2 b



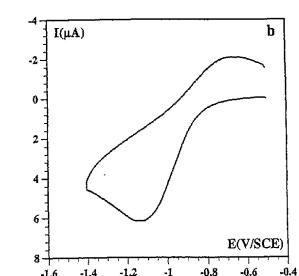
【図3 a】

Figure 3 a

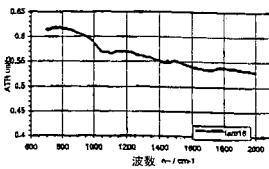


【図3 b】

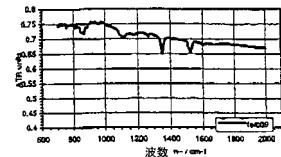
Figure 3 b



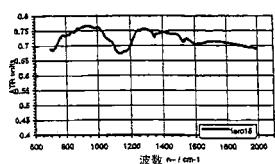
【図4 a】



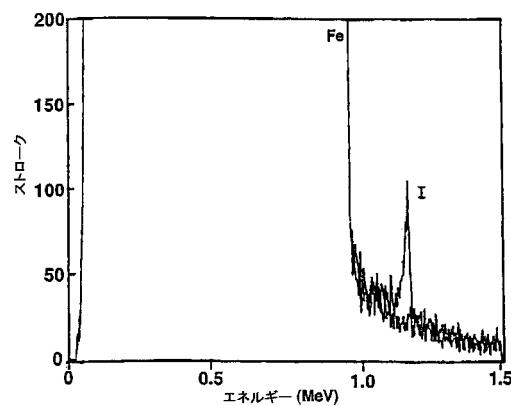
【図4 b】



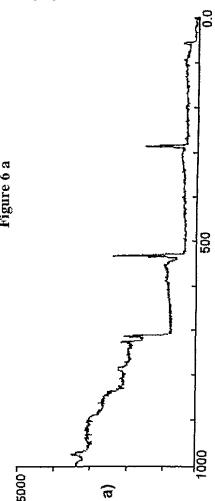
【図4 c】



【図5】



【図6 a】



【図6 c】

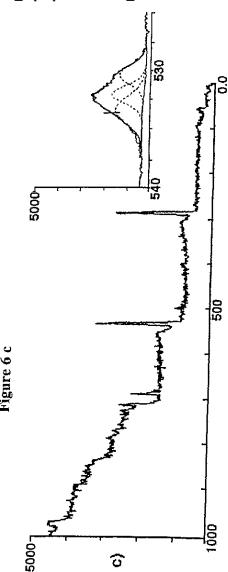
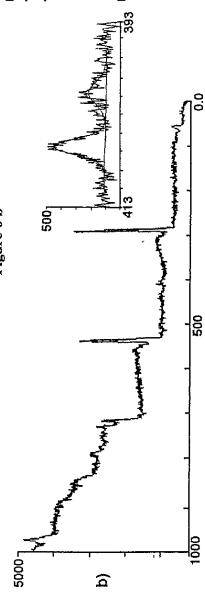


Figure 6 b



【図6 b】

【図6 d】

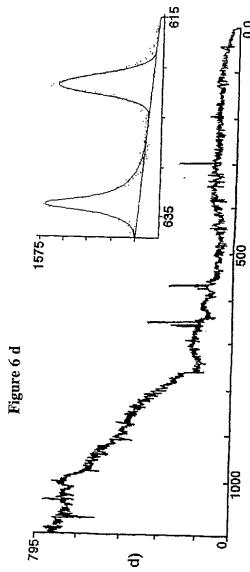
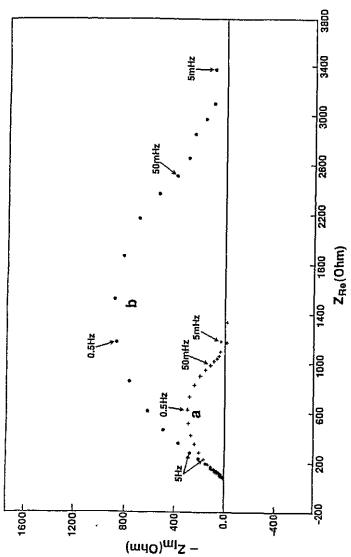


Figure 6 d

【図7】

Figure 7



【図8 a - c】

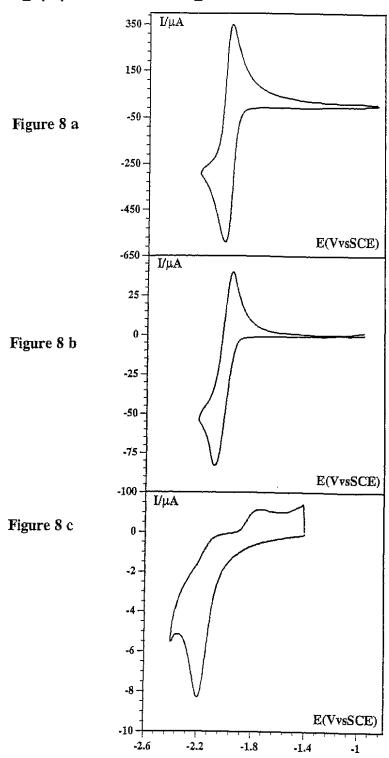


Figure 8 a

Figure 8 b

Figure 8 c

【図9 a - b】

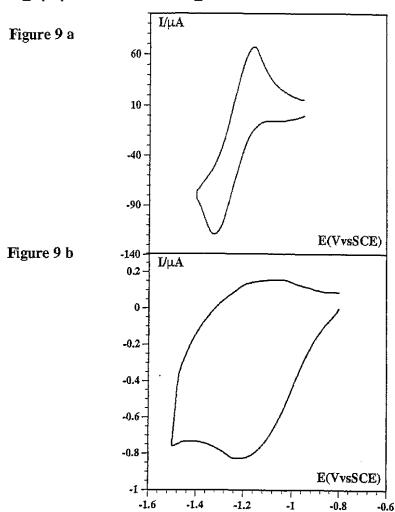
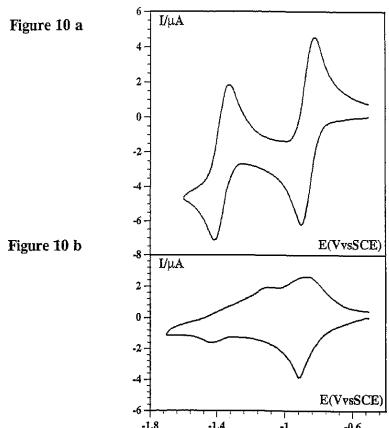


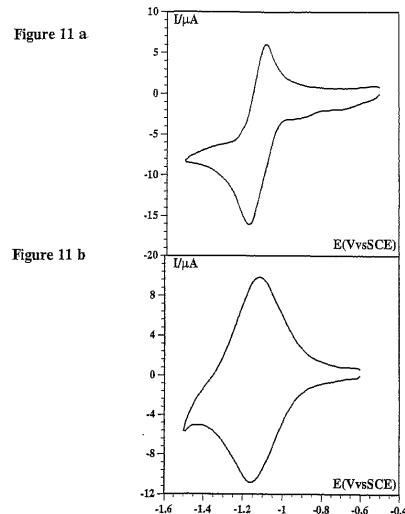
Figure 9 a

Figure 9 b

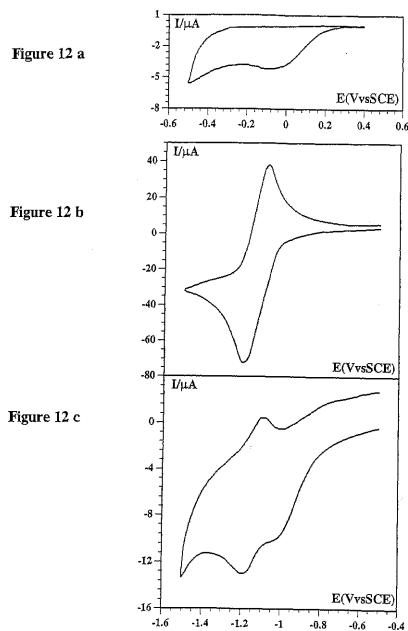
【図10 a - b】



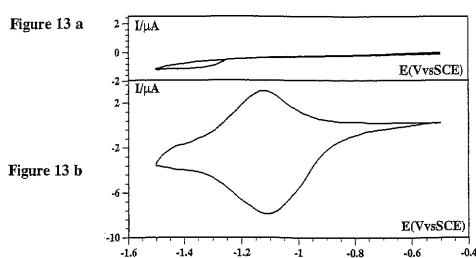
【図11 a - b】



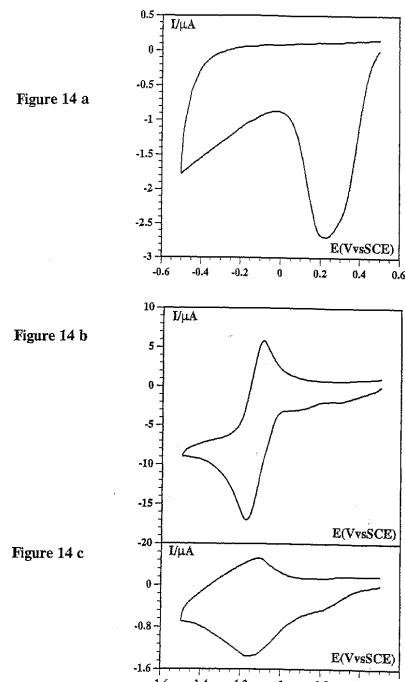
【図12 a - c】



【図13 a - b】

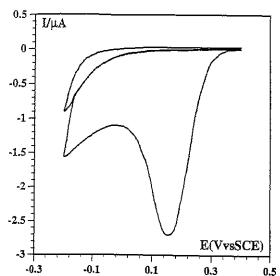


【図14 a - c】



【図 1 5 a】

Figure 15 a



【図 1 5 b - c】

Figure 15 b

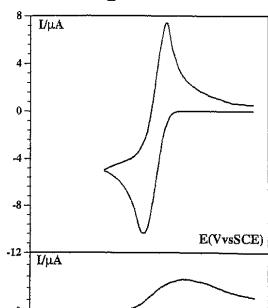
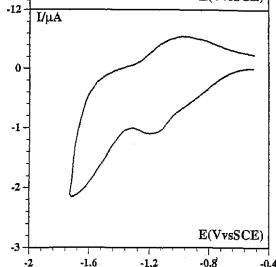
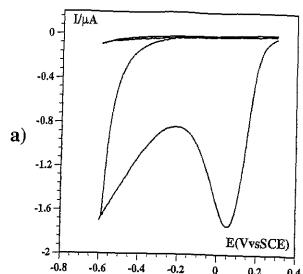


Figure 15 c



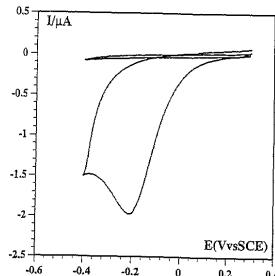
【図 1 7 a】

Figures 17 a



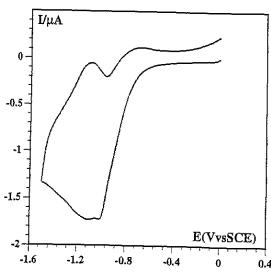
【図 1 6 a】

Figure 16 a



【図 1 6 b】

Figure 16 b



【図 1 7 b - c】

Figure 17 b

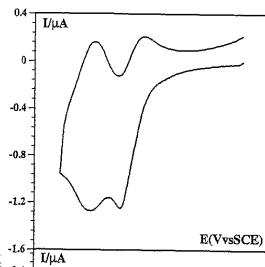
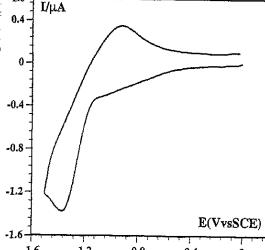
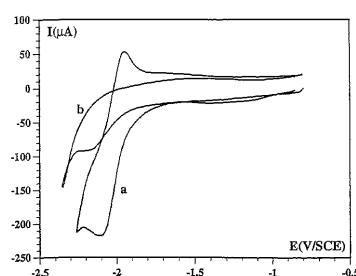


Figure 17 c

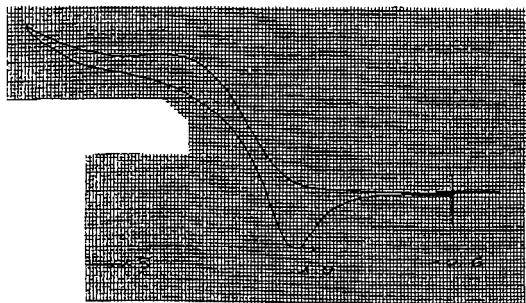


【図 1 8】

Figure 18



【図19】

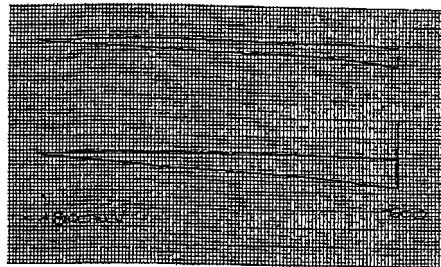


直径1mmの鉄電極
参照SCE

X: 100 mV/cm
Y: 5 μ A/cm

v = 100 mV/s

【図20】



直径1mmの鉄電極
参照SCE

X: 100 mV/cm
Y: 0,8 μ A/cm

v = 100 mV/s

【図21A】

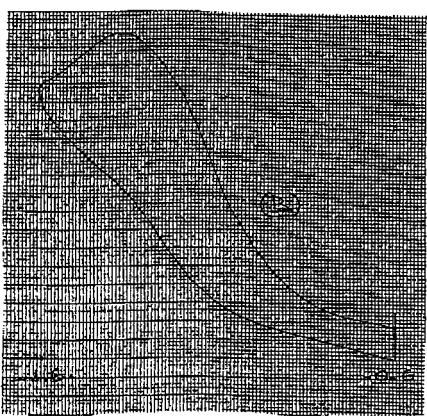


直径1mmの鉄電極
参照SCE

X: 100 mV/cm
Y: 0,8 μ A/cm

v = 100 mV/s

【図21B】

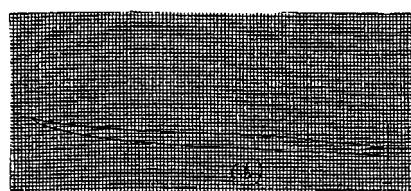


直径1mmの鉄電極
参照SCE

X: 100 mV/cm
Y: 0,8 μ A/cm

v = 100 mV/s

【図22b】



直径1mmの鉄電極
参照SCE

v = 300 mV/s

X: 100 mV/cm
Y: 0,8 μ A/cm

【図22a】



直径1mmの鉄電極
参照SCE

X: 100 mV/cm
Y: 0,8 μ A/cm

v = 100 mV/s

フロントページの続き

(72)発明者 ファジュボーム,オリヴィエ
フランス国、エフ-75014 パリ、リュ・エミール・デュボワ 9

(72)発明者 ポドヴォリカ,フェタ
フランス国、エフ-94120 フォントネ・ス・ボワ、リュ・デュ・ルガール 14

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 国際公開第88/005473 (WO, A1)
国際公開第98/044172 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 9/00

C25D 11/00