

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13680

研究課題名(和文)電極表面上の有機単分子膜を二次元伝搬する反応フロントの実時間追跡

研究課題名(英文)Real time tracking of 2D reaction front of an organic monolayer on an electrode surface

研究代表者

相樂 隆正(SAGARA, Takamasa)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20192594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高配向グラファイト(HOPG)ベール面電極/水溶液との界面でビオロゲンが起こす二次元の一次ファラデー相転移や銅電極上の有機単分子層の欠陥分布を対象として、反応フロントを実時間追跡することを研究目標とした。

電流パルスで核発生させ、微小電極列で反応フロントを追跡するセットアップを構築した。ビオロゲンに蛍光発色団をペンダントして蛍光顕微鏡追跡する方法は困難であったが、この研究過程で、フェナシルビオロゲンの特異なpH依存反応を見出した。2光路のレーザーで追跡する方法は困難であった。ビオロゲンをヒドロゲルに組んだところ、大振幅の収縮と再膨張が、還元と再酸化に伴って起こることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Viologens undergo two-dimensional first-order phase transition on a HOPG electrode surface between gas-like adsorption layer and condensed phase. We aimed at tracking the reaction front of the phase transition.

We constructed a setup to follow the reaction front by the use of an array of micro-electrodes after nucleation by a current pulse. We synthesized a fluorophore-pendant viologen to be used for fluorescence microscopic tracking. It is, however, quite difficult to see the front. We found out an intriguing molecular structure change of a phenacyl viologen upon pH change. Application of the two laser beam method was suffered from the noise that prevented us from the detection of 1/10000 reflectance change at a restricted laser spot area. A hydrogel incorporated with viologens exhibited a smooth redox reaction, although it is not of a phase transition. The hydrogen showed a large amplitude of shrinkage and re-extension upon the redox reaction in aqueous solution.

研究分野：分光電気化学、分子組織学

キーワード：有機超薄膜 二次元伝搬現象 分光電気化学測定 実時間計測法 核生成成長過程 フェナシルビオロゲン 電位計測微小電極列 一次相転移

1. 研究開始当初の背景

電極表面上に被覆した有機単分子膜において、酸化還元活性な構成分子間の側方相互作用が特に強いとき、核生成 - 成長 - 衝突過程による相転移など、二つの領域を分ける反応フロントが膜全体を伝搬しながら酸化還元反応する現象が起こり、興味深い。しかし、反応フロントが伝搬する現場を、実時間で把握した例はなかった。

そこで本研究では、ピオロゲンの酸化還元一次相転移(ガス状膜 - 凝縮膜の転移)と、アルカンチオール自己集合単分子膜(SAM)の状態変化過程を標的に、三つのアプローチ(キャピラリー・セル列電位測定、動的蛍光顕微測定、可視光の二点相関反射測定)で、ダイナミックに表面伝搬する反応フロントの直接観測に挑戦する。核を起点に二次元表面を掃き尽くすように起こる過程が、どのような反応フロント二次元(2D)伝搬で起こるのかを解明するため、特にメゾスコピック領域で観測する手法を開発しなければならない。これらの手法は、例えば、単分子レベルの有機保護膜で覆われた金属表面の溶解現象などをモニターする手段としても応用できる。

2. 研究の目的

有機単分子膜が、水溶液中の電極表面上で酸化還元反応する時、酸化領域と還元領域の境界(反応フロント)が二次元伝搬する現場を追跡し、伝搬の機構と速度を解明することを本研究の目的とする。

結晶性電極、例えば単結晶金電極や高配向熱分解グラファイト(HOPG)のベーサル面電極の表面に吸着したピオロゲン分子の多くは、酸化状態(ジカチオン: V^{2+})でガス状吸着膜、還元状態(ラジカルカチオン: $V^{•+}$)で凝縮単分子膜を形成し、 V^{2+} と $V^{•+}$ が分子レベルで混在するような中間的な相は形成しない。このとき、二状態間の1電子酸化還元反応による変換は一次相転移である[1]。相転移は核生成 - 成長過程で進行し、凝縮膜相の各ドメイン内では、分子軸配向秩序が存在することを、電気化学走査型トンネル顕微鏡(EC-STM)像が明らかに示している[2]。

本研究では、上述した系に標的を絞り、三つのアプローチ(動的蛍光顕微、キャピラリー・セル列電位測定、可視光の二点相関反射測定)のための測定系を立ち上げて駆使し、相転移フロントの表面伝搬やCu電極表面でのSAM脱離の現場を直接捉えることに挑戦する。二次元パターンを把握するのに加え、伝搬や脱離の速度も解明する。

3. 研究の方法

まず、Cu電極上のアルカンチオールSAM状態の二次元分布を、キャピラリー電極掃引法でモニターする方法を可能にする(以下の(1))。更に、以下の(2)~(4)の方法で、ピオロゲンの相転移を追跡する。加えて、ヒドロゲル中で三次元化した相転移を起こさせ、ゲル

の画像追跡で相変化の過程を追跡した(以下の(5))。

(1) キャピラリー電極掃引法: 内部に参照極と対極を設置したキャピラリーを、アルカンチオールのSAMで被覆した多結晶Cu電極/水溶液界面を二次元スキャンし、様々な電位での電流をシグナルとしてマッピングする。この際、Cu電極の一部が作用極になり、キャピラリー先端とCu電極表面との間に、メニスカスをなして接続を作る水溶液が電解液となる。

(2) キャピラリー・セル列測定: HOPG電極上のピオロゲン酸化体のガス状吸着層の一点にパルス電流刺激を与え、その周囲の多数の点で電位をモニターする方法に挑戦する。凝縮相の成長核を人為的に一点で生成させ、反応フロント伝搬を、キャピラリー・セル列を用いて多点の電位測定によって追跡する。動物脳内の各所で電位計測を行うために医療分野で用いられている電極列(MEA)を用い、電位変化パターンを測定して読み解く。

(3) 動的蛍光顕微測定: 金属電極での *in situ* 蛍光顕微測定は従来、蛍光が金属消光されるため利用が敬遠された。しかし、HOPG電極では消光は小さいので、蛍光色素をプローブとして用いることができるはずである。ピオロゲン酸化体ガス状膜と還元体凝縮膜での電子移動消光の程度や極性依存蛍光スペクトルが異なるなら、明確な反応フロントの動きの動画撮影が狙える。ピオロゲン分子に直接、蛍光発色団を結合させる方法も行う。

(4) 可視光の二点相関反射: 二点相関の可視反射分光法でCO吸着量の分布変化を調べたSchersonの先行研究例[3]がある。本研究では、ピオロゲン分子が、酸化状態(V^{2+})では無色であるのに対し、還元状態($V^{•+}$)では500~650nmに示す強い吸収に基づく応答を用いるため、高感度である。フロントで生成する $V^{•+}$ の電子状態や分子配向に関する情報も同時に得られる。SAM還元脱離の測定では、Au表面自由電子密度の変化が与える特徴的な反射分光応答も用いる。

(5) ピオロゲンをポリ-L-リジンにペンダントし、グルタルアルデヒドで架橋ゲルを合成する。ゲルが水中で浮遊している状態でジチオナイトを投入して還元収縮を、酸素を溶解して酸化再伸張をそれぞれ追跡することにより、三次元化した相転移の追跡も検討する。電子ホッピングを直接観測するため、ピオロゲン濃厚溶液中での電気化学測定も行う。

4. 研究成果

(1) 内径0.42mmのPTFEチューブをキャピラリーとして用い、ミリメートルオーダーで電極表面をスキャンしながら電流測定できる

システムを作製した(図1)。プローブ下の金属表面上 SAM 分子に配向の欠陥があれば、金属表面の電気化学反応の出現、電解質中の酸化還元種の反応電流増加等が起ると予想した。基板が示すサイクリックボルタモグラム(CV)または、プローブ中の Ru 錯体が示す CV による定量的なモニタリングにも挑戦した。典型的な対象として、1-オクタンチオール (OT)または 1-ヘキサデカンチオール (HDT)の SAM で被覆した研磨 Cu 板を用いた。

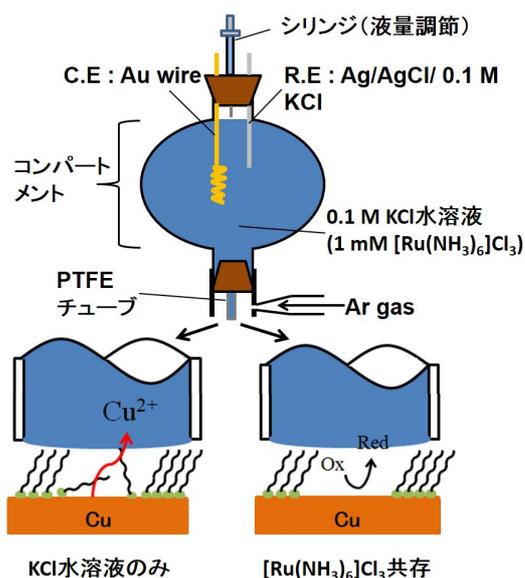


図1 キャピラリ・セルの構造と Cu 電極表面での反応の模式図

キャピラリ内部液に $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を溶解し、その酸化還元電位での反応をモニターする方法の場合、同時に CuCl の酸化生成する反応電流も含まれることがわかった。SAM が緻密膜の場合、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の還元電流は微小電極の系に近いシングモイド波形を与えた。膜の欠陥が複数の微小電極となり、球状拡散が優先的に起こったことがわかった。

(2) フレックス MEA (微小電極列が印刷されているシート) を、湿度を制御したアルゴン雰囲気中で操作し、HOPG 電極表面上に載せたピオロゲン水溶液に浸漬して電極表面に接近させるシステムを構築した。電極の一つに電流パルスを与え、周囲の電極で電位の時間変化を観測するものである。相転移フロントを追跡しやすいピオロゲンとして、ビスカルボン酸ピオロゲン(図2)を用い、1 mM 程度の HBr 水溶液中で測定することとした。

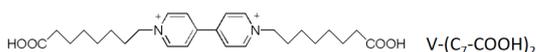


図2 ビスカルボン酸ピオロゲンの分子構造

HOPG 電極の電位を制御した場合は、ポテンシャルステップ測定の過渡電流波形から、一次相転移が起こっていることを確認でき

た。用意したセットアップは当初設計の通りの性能を示したが、フロント追跡測定においては非常に大きなノイズを除去できず、得られた応答が反応フロントを捉えたものであるか、確証が得られなかった。

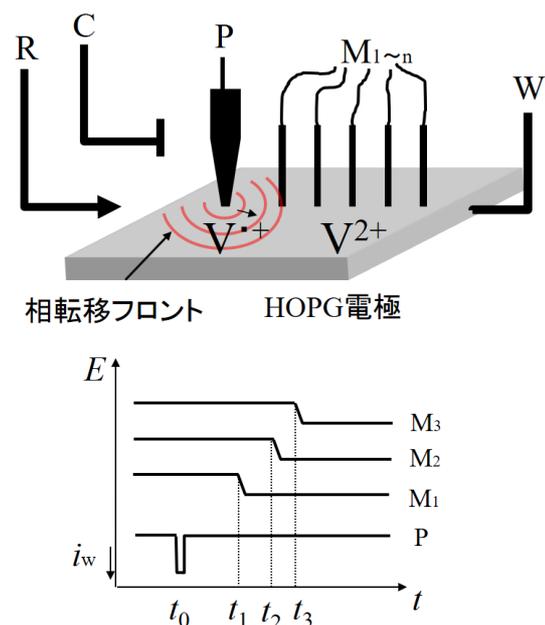


図3 測定の原理図(電極 P で電流パルスを与え、M の電極列で電位の時間変化を測定する)

図3に示したように、電極 P で核を生成させる電流パルスを与え、電極 M で電位変化を測定するのが測定原理である。これを成功させるには、M の先端を HOPG 表面に対して等距離で並べること、ピオロゲンの濃度を高める一方で、塩濃度を抑制することが重要である。そのため、ノイズ軽減等の改善も図り、検討を継続する。

(3) 酸化体ピオロゲンを蛍光発色させるため、片末端または両末端にフェナシル基などを導入した。これらのピオロゲンは、相転移が明確に起こらないか、相転移しても蛍光変化は測定レベルに不十分であった。

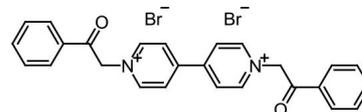


図4 フェナシルピオロゲンの分子構造

ピオロゲンがガス状吸着しているとき、溶液中にも溶解している。そのため、反応フロントを蛍光顕微で捉えるには、ピオロゲンが酸化体の時には蛍光を出さず、還元して初めて蛍光発色するようにする必要がある。しかしながら、酸化体での蛍光を止めるには、 V^{2+} への電子移動消光を用いる必要が生じ、必然的に V^{*+} が生じる。これは、核からの成長過

程に影響を及ぼす可能性がある。この問題を解決できる蛍光分子の開発が求められることがわかった。

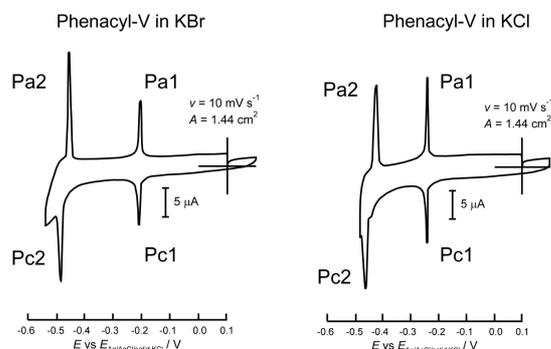


図 5 フェナシルピオロゲンが HOPG 電極で示した二段階相転移

フェナシルピオロゲンの HOPG 電極における CV を図 5 に示した。このピオロゲンは共存アニオンに依らず、常に 1/2 単分子層量ずつ二段階一次相転移を起こすことを見出した。

この検討中に、フェナシルピオロゲンが、特異な pH 依存のイリド化次いでジイリド化を起こすことを見出した。この変化は還元体の生成だと誤認解釈をした中国グループがある[4]。イリド体の吸収スペクトルが、 V^{*+} のスペクトルに似ているからである。しかし、この種の状態を ESR も含めて精査した結果、還元体ではないことを確認した。さらには、イリド化に次いで、側鎖を自ら分離する過程も存在することを、吸収スペクトルの時間変化と 1H NMR 測定から突き止めた。

(4) 二光路のレーザー光反射による反応フロント解析のため、HOPG での反射強度の計測精度を確認したところ、エレクトロリフレクタンス測定から見積もった測定能は、必要な検出レベル（一万分の一の反射率変化）に到達することが困難であった。

(5) ヒドロゲル中に組み込んだピオロゲンは、一次相転移的な応答は示さなかったが、ゲルは長さベースで 40% 以下まで 80 秒で収縮する変化を示した。また、少し長い時間をかけて再伸張も起こした。

ゲルをビデオ撮影したところ、まず外周近傍でピオロゲンの青が見られ、その色を紫色にシフトしながら中心付近まで青くなり、この間に収縮が起こることが記録できた。このことは、三次元でも核 - 成長過程で還元を起こすことができれば、光学顕微画像として相転移を追跡できる可能性を強く示唆するものである。

一方、高濃度ピオロゲン溶液の測定から、確かに電子ホッピングの寄与を示す場合があることがわかった。この系は今後、アクチュエータとしての利用の検討へと発展さ

せる予定である。

< 引用文献 >

- [1] T. Sagara, S. Tanaka, Y. Fukuoka, N. Nakashima, *Langmuir*, **17**, 1620 (2001).
- [2] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **27**, 13910 (2011).
- [3] I. Fromondi, H. Zhu, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19613 (2012).
- [4] W. Shi, F. Xing, Y.-L. Bai, M. Hu, Y. Zhao, M.-X. Li, S. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14493 (2015).

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 8 件)

王 博、田原弘宣、相樂隆正：「ピオロゲン部位を組み込んだ酸化還元活性ヒドロゲルの合成と挙動解析」、電気化学会第 84 回大会、PS04、首都大学東京南大沢キャンパス（東京都八王子市）(2017.3.25-27)

浦川洸郁、池田知弥、田原弘宣、相樂隆正：「高粘度高濃度ピオロゲン溶液における電子ホッピング反応の解析」、第 62 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、P24、宮古島市中央公民館大ホール、(沖縄県宮古島市)(2016.11.19)

Takamasa Sagara, Hironobu Tahara, Tomohiro Higashi, Daiki Kubota, Masaki Toyohara, Bo Wang, “Electrochemistry of Viologens: New Perspectives”, *International Conference on Electrified Interfaces 2016 (ICEI2016)*, Sec. 4 – No. 19, Changi Cove Conference Centre (Singapore)(2016.7.5)

久保田大貴、相樂隆正：「HOPG 電極上カルボン酸ピオロゲンの二次相転移における核生成 - 成長過程」、第 53 回化学関連支部合同九州大会、EC-3-050、北九州国際会議場（福岡県北九州市）(2016.7.2)

豊原将己、田原弘宣、相樂隆正：「アニオン性界面活性剤共存下でのピオロゲンの電極反応」、第 53 回化学関連支部合同九州大会、EC-3-051、北九州国際会議場（福岡県北九州市）(2016.7.2)

Takamasa Sagara, “Redox reactions of viologens–Viologen thiol SAM, phase transition of viologen monolayers, and viologen ionic liquid”, Invited Seminar, Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of British Columbia [Vancouver, BC, Canada], (2016.03.22).

永田泰平、田原弘宣、相樂隆正：「カチオン性界面活性剤分子エイコシルメチルピオロゲン超薄膜の Au(111)電極上での電位感

答の解析₁、第 61 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、P34、イーグレひめじ（兵庫県姫路市）(2015.11.24)

永田泰平、田原弘宣、相樂隆正：「カチオン性界面活性剤分子エイコシルメチルピオロゲンの Au(111)電極上での電位応答挙動 - 共存アニオン依存性₁、第 52 回化学関連支部合同九州大会、EC-2-0037、北九州国際会議場（福岡県北九州市）(2015.6.27)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/douteki/jp/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

相樂 隆正 (SAGARA, Takamasa)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20192594

(2)研究協力者

田原 弘宣 (TAHARA, Hironobu)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：80631407

畑中 大伊紀 (HATANAKA, Daiki)

長崎大学・工学研究科・大学院生

久保田 大貴 (KUBOTA, Daiki)

長崎大学・工学研究科・大学院生

王 博 (WANG, Bo)

長崎大学・工学研究科・大学院生