

金電極上のビオロゲンチオール単分子膜のアニオンと協奏した酸化還元挙動に関する研究

長崎大学大学院工学研究科博士課程（5年一貫制）
グリーンシステム創成科学専攻
豊原 将己

自己集合単分子膜（Self-assembled monolayer: SAM）は、固体表面原子との強い共有結合生成や分子間の側方相互作用に基づき、組織化した単分子膜である。固定化量と配向性を制御できるだけでなく、自在な分子設計や溶液種との相互作用を利用した機能化が可能なのが魅力である。そのため、SAMは、生体分子・ナノ粒子・高分子などの固定化のためのプラットフォーム、センサ、光誘起電子移動系などとして多彩な機能を発揮できる。

SAMが酸化還元活性基をもち、酸化還元によってその電荷を変えるときには、対アニオンと活性基の酸化状態に依存した相互作用が、SAMの機能を支配すると予見できる。そこで、酸化還元活性種としてビオロゲンを導入したSAMに着目した。

酸化還元活性種SAMの酸化還元反応は、電解質の対イオンの性質や濃度に影響される。SAM内にフェロセニル基（Fc）の酸化体やビオロゲン部分の酸化体および還元体のようなカチオン性の酸化還元活性部位を持つ場合、電解質溶液相から来るアニオンがこれらのカチオン性部位に結合することで、酸化還元挙動が強く決定される。末端のFc部位やアルキル鎖中間のビオロゲン部位は、アニオンソフトネスやアニオンの溶媒和数に依存して、結合が強いほど電子酸化還元過程の式量電位がより大きく負方向にシフトする。この電位シフトの発生は、アニオンセンサーへの応用が可能である。アニオン性界面活性剤共存下のFc-SAMは、溶液とSAM界面上に複合組織体を形成するとの報告例がある。酸化還元活性基として多彩な動的挙動や色変化を示すビオロゲンを持ったSAM（ビオロゲンチオールSAM: VT-SAM）においても、アニオン種との相互作用で新たなセンシング能や複合組織体形成が可能はずである。そのためには、外来種アニオンだけでなく内在アニオンも含め、基板や分子構造に依存した静電相互作用や誘電率環境の効果を精査することが不可欠であると考えた。アニオンバイディングに関わる要因を解明すれば、高機能性有機分子を自在に付加できる電子移動プラットフォームの開発につながる。

以上を背景に、本研究は、金（Au）電極にVT-SAMを固定化させて、様々な電解質アニオン中で酸化還元挙動を精査して、SAM表面でのビオロゲン部位と対アニオンとのバイディング形態や膜内の状態変化を明らかにすることを目的とした。ビオロゲンの溶液末端官能基の違いや金結晶面の違いがビオロゲン周辺の誘電率環境として、アニオンとの静電相互作用の強弱にどのような影響を与えるのかに注目した。

電気化学測定では、電解質塩として、KF、KBr および KCl だけでなく、疎水性アニオンの塩である KPF₆、KClO₄ およびアルキル硫酸塩などを用いた。主な測定方法として、サイクリックボルタンメトリーや電位変調紫外可視反射分光 (ER) を用いた。

本論文は、全 7 章からなる。

第 1 章では、序論として、電極上の酸化還元活性 SAM とそのアニオンとの相互作用について、国内外のこれまでの研究をレビューした上で、本研究の背景に基づき問題提起と研究目的を述べた。

第 2 章では、SAM 内のビオロゲン部位とアニオンのバインディングに関する定量的モデルと用いた種々の測定法の原理や理論などについて述べた。

第 3 章では、用いた化合物とその合成方法、金電極、測定装置と測定手順およびデータ解析法などについて記述した。

第 4 章では、多結晶 Au および単結晶 Au(111)電極に、溶液側末端にメチル基部位がある MeVC10SH の SAM を修飾し、アニオン効果が両電極でどのように異なるのかを攻究した結果を記述した。Au(111)電極では水和数に応じたアニオン依存性を示した一方で多結晶電極では、アニオン依存性は観測されなかった。ビオロゲンの還元体の二量体の割合を ER 測定の結果から算出し、金結晶面の違いに応じた SAM の内部還元体状態を議論した。

第 5 章では、多結晶 Au 電極上の SAM 内部に存在するビオロゲン部位に、臨界ミセル濃度より低濃度のアニオン性界面活性剤がバインディングすることを検討した。一電子酸化還元 の式量電位の界面活性剤の鎖長依存性から、SAM における Traube 則ともいべき鎖間相互作用を議論した。

第 6 章では、ビオロゲンの溶液側末端に SO₃を導入することで、酸化還元挙動における SAM 内部のビオロゲンが内在アニオンまたは外来種アニオンと相互作用するモデルを議論した。とりうる可能性があるアニオンバインディング過程を推定して、様々なアニオン (親水性および疎水性アニオン、アルキル硫酸塩) やカチオン性のアンモニウム塩を用いて精査した。

第 7 章では、4~6 章の結果を総合的に考察した上で、結論を記した。

以上の章より、本研究では、高性能な分子デバイスや分子センサとして働く酸化還元活性 SAM プラットフォームを、イオンとの協奏を含めてテーラーメイドするための重要な指針を新たに与えるものである。さらに、酸化還元挙動をスイッチングとし、静電相互作用を主軸とした複合膜の形成を SAM 表面で吸脱着を制御する足掛かりとなる。

Redox Behavior of Viologen-Thiol Monolayers on Gold Electrode in Concert with Anions

Department of Advanced Technology and Science for Sustainable Development, Graduate School of Engineering, Nagasaki University

Masaki Toyohara

A self-assembled monolayer (SAM) is an organized monolayer based on strong covalent bond formation with solid surface atoms and lateral interactions between molecules. SAMs can not only control the amount and orientation of immobilization, but also enable flexible molecular design and functionalization through interactions with solution species. Therefore, they can be used as a platform for building multilayer membranes and immobilizing biomolecules, nanoparticles, and polymers, as well as for sensor and photoinduced electron transfer systems.

When a SAM has a redox-active group and changes its charge by redox, the interaction between the counter anion and the oxidation state of the active group would govern the function of the SAM. Therefore, we focused on SAMs with viologen as the redox active species.

The redox behavior of the SAM with a redox-active moiety is influenced by the nature and concentration of the counterions in the electrolyte. If there are cationic redox active sites in the SAM, such as the oxidized form of the ferrocenyl group (Fc) or the oxidized and reduced forms of the viologen moiety, the anions from the electrolyte solution phase bind to these cationic sites. The redox behavior is strongly determined by the binding of anions from the electrolyte solution phase to these cationic sites. The terminal Fc moiety and the viologen moiety in the middle of the alkyl chain cause a larger negative shift in the formula potential of the one-electron redox process, depending on the anion softness and the solvation number of the anion. The occurrence of this potential shift offer application to anion sensors. In SAMs with viologen (viologen thiol SAM: VT-SAM), which exhibit a variety of dynamic behaviors and color changes as redox active groups, new sensing abilities and complex-organism formation should be possible through interactions with anion species.

With the above as a background, I believe that the way to form new composite structures on the interface between redox-active SAMs and solutions is to examine the effects of electrostatic interactions with external anions and the dielectric environment. Elucidation of the factors involved in anion binding should lead to the development of electron transfer platforms to which highly functional organic molecules can be added at will.

Therefore, the aim of this study was to immobilize viologen thiol (VT)-SAM on a gold electrode and examine its redox behavior in various electrolyte anion solutions to clarify the binding configuration between the viologen moiety and the counter anion on the SAM surface and the state changes within the monolayer.

I focused on how the difference between the solution-end functional group of viologen and the gold crystal plane affects the strength of the electrostatic interaction with the anion as a dielectric environment around the viologen. I used the electrochemical measurement solutions such as electrolyte anions KF, KBr and KCl, hydrophobic anions KPF₆, KClO₄ and alkyl sulfates. I used cyclic voltammetry and potential-modulated UV-visible reflectance spectroscopy (ER) as the main measurement methods.

This thesis consists of seven chapters.

In Chapter 1, I reviewed previous national and international research on the interaction between redox-active SAMs and their anions on electrodes, and then present the problem and the purpose of this study based on the background of this study as an introduction.

In Chapter 2, a quantitative model of the binding between viologen sites and anions in SAMs described, as well as the principles and theories of the various measurement methods used.

Chapter 3 described the compounds, their synthesis methods, gold electrodes, measurement devices and procedures, and data analysis methods.

In Chapter 4, I discussed the results of modifying polycrystalline Au and single-crystalline Au(111) electrodes with MeVC10SH SAMs, which have a methyl group moiety at the solution end, to investigate how the anion effects differ between the two electrodes. The Au(111) electrode showed an anion dependence on the hydration number, while no anion dependence was observed for the polycrystalline electrode. The ratio of reduced viologen dimers was calculated from the ER measurements and the internal reduced states of the SAMs were discussed according to the different gold crystal planes.

In Chapter 5, I discussed the binding of anionic surfactants at concentrations lower than the critical micelle concentration to viologen sites inside the SAM on polycrystalline gold electrode. The chain length dependence of the one-electron redox formal potential of the surfactant was used to discuss the chain-chain interaction, which could be called the Traube rule in the SAM.

In Chapter 6, I discussed a model in which viologen inside the SAM interacts with internal and external anions in redox behavior by introducing SO₃⁻ at the solution-terminal of viologen. We estimated the possible anion-binding processes and examined the evidence for these processes using various anions (hydrophilic and hydrophobic anions, alkyl sulfates) and cationic ammonium salts.

In Chapter 7, I concluded with a comprehensive discussion of the results of Chapters 4-6.

In summary, this study provided important new guidelines for tailor-made redox-active SAM platforms that can serve as high-performance molecular devices and molecular sensors, including those that work in concert with ions. Furthermore, it provided a foothold for anion binding control on the SAM surfaces for the formation of composite membranes and supramolecular bodies with redox behavior as switching and electrostatic interactions as the main axis.