

HOPG 電極上ビオロゲン吸着膜の対アニオンに依存した相転移挙動

(長崎大院工) ○東 智弘・相樂 隆正

【緒言】 HOPG 電極や Au(111)電極などの表面で、多くのビオロゲンが、ジカチオン体 (V^{2+}) のガス状吸着膜とラジカルカチオン体 ($V^{•+}$) の二次元 (2D) 凝縮膜との間でのファラデー相転移を起こす。これは一次相転移であり、隣接分子間の相互作用が挙動を決定づける。HOPG 上でのアルキルビオロゲン[1]や末端にカルボン酸をもつビオロゲン[2]は、 $V^{•+}$ の状態でビオロゲンラジカルカチオン環をサイド・オンとし長軸を表面に平行にした配向で、隣接する環同士の π - π スタッキングで配列し、対アニオンは HOPG 表面に直接吸着していない構造を取る[3]。この吸着構造の一般性は、分子間相互作用を、多くのビオロゲン分子について系統的かつ半定量的に理解することを可能にしている。

ところが、最近我々は、一定濃度を超える Br^- の共存下で、相転移が 2 段階へと分離し、上記の一般性が成り立たない場合があることを見出した。本研究では、対アニオンの効果を本質的に解明するアプローチにより、側鎖構造と対アニオンが協奏した吸着 $V^{•+}$ の相生成を議論する。

【実験】 様々な濃度の $dBV^{2+}2Cl^- + KX$ ($X = F, Cl, Br, I$) 水溶液を HOPG ベーサル面に接触させ、 $Ag/AgCl/sat'd KCl$ を参照極に用い、電気化学測定、エレクトロリフレクタンス (ER) 測定、*in situ* 電気化学走査トンネル顕微鏡 (EC-STM) 観測を行った。

【結果】 対アニオンが F^- のとき及び Cl^- のときには、一対の鋭いスパイク応答を CV に示し (図 1a)、一定濃度以上の Br^- や I^- が存在するときには、二対の鋭いスパイクピークを持つ CV 波形 (図 1b) を示した。一方、参照分子として用いたベンジルヘプチルビオロゲンは対アニオンに依らず一対のスパイク応答を示した。両側鎖にベンジル基を持つ $dBV^{•+}$ と対アニオンとの間の強い相互作用が、二段階相転移を起こす原因であると推定できる。ベンゼンスルホン酸イオン (BSA^-) が dBV の対アニオンのときには、二対の幅広なピークの CV を与えた。 Br^- よりもイオンサイズの大きい BSA^- が凝縮膜中に取り込まれ、 Br^- が対アニオンのときよりも、 $dBV^{•+}$ 分子間の相互作用が小さくなり、 dBV 相転移を緩慢にしたと解釈した。

【参考文献】 [1] Y. Tanaka, T. Sagara, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, 619-620, 65. [2] Y. Tanaka, T. Sagara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 1511. [3] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **2011**, 27, 13910.

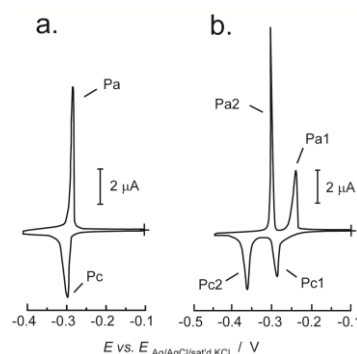


Fig. 1. CV for an HOPG with 0.1 mM $dBV^{2+} 2Cl^- + 0.30 M KCl$ (a) or 0.30 M KBr (b).

Divisional Meeting of Colloid and Interface Chemistry

Anion Dependent Phase Transition of Viologen Adsorption Layer on an HOPG Electrode Surface

TOMOHIRO HIGASHI, TAKAMASA SAGARA (Nagasaki Univ., sagara@nagasaki-u.ac.jp)

Phase transition and adsorption structure of dibenzyl viologen (dBV) on an HOPG electrode surface were studied by electrochemical, electroreflectance (ER), and *in situ* EC-STM measurements. We found the dBV undergoes two-step faradaic phase transition in the presence of Br^- and I^- , whereas dBV exhibits a one-step transition in the presence of F^- and Cl^- . The key origin of the two-step transition includes benzyl groups at both side of the bipyridinium moiety and attractive electrostatic interaction of $dBV^{•+}$ molecules with Br^- stronger than with Cl^- . We also highlight voltametric characteristics of anion dependent phase transition of $dBV^{•+/2+}$ and sluggish two-step transition in the presence of benzene-sulfonate.