

1P-064

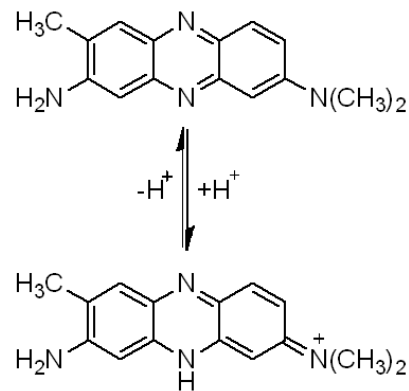
金電極に結合した色素分子の酸解離挙動

(鹿児島大院理工) 野添 久, 前田 環, 神長 暁子, 藏脇 淳一

Acid dissociation behavior of dye molecules immobilized on gold electrode

(Kagoshima Univ.) Hisashi Nozoe, Tamaki Maeda, Akiko Kaminaga, Junichi Kurawaki

【緒言】自己組織化単分子膜(SAM)は末端に機能性の官能基を導入することで固体あるいは粒子表面の性質を変化させることができるため、さまざまな分野で表面修飾や機能化に利用されている。これまで、我々は SAM 表面への色素吸着とその配向状態に関する分光データを報告してきた。しかし、静電的な相互作用を主とした物理吸着では色素吸着量の制御が難しく、吸着量の再現性にも問題があった。そこで吸着量の制御のために、今回我々は、金薄膜電極上に 11-メルカプトウンデカン酸(MUA)の SAM を形成させ (MUA-SAM)、その上にアミノ基を有する色素 Neutral Red(NR)を化学吸着させることで再現性のある色素の固定化を試みた。さらに、化学吸着した色素に及ぼす極性や pH などの周辺環境の影響を分光学的に調べ、電極表面に結合した色素の酸解離挙動を考察した。さらに、薄膜電極と金ナノ粒子上への吸着挙動の違いを調査するために、1-6 ヘキサンジチオール(HDT)の SAM を介して結合した金ナノ粒子上に同様に色素を化学吸着させ、これらを分光学的に調べた。



Scheme 1. Structural equilibrium of Neutral Red (NR).

【実験】MUA-SAM で修飾した金薄膜電極は、洗浄した金薄膜電極を脱気した MUA のメタノール溶液中に窒素雰囲気下で 24 時間浸漬して作製し、その後エタノール、アセトン、超純水でリンスした後、N₂ ガスで乾燥させた。色素 NR は、作製した MUA-SAM 修飾電極を縮合剤 EDC/NHS を含む水溶液中に 4 時間浸漬して処理した後、NR のメタノール溶液中に 24 時間浸漬して吸着させ、その後同様にリンスし、乾燥させた。金ナノ粒子はクエン酸還元法により合成し、この金コロイド水溶液中に、HDT-SAM 修飾金電極を 24 時間浸漬した後、同様にリンスし、乾燥させた。この金ナノ粒子修飾金電極上に同様の手法により MUA-SAM を形成し、色素を吸着させた。そして、薄膜電極上に化学吸着した色素の紫外可視吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig. 1 は pH6.75 における電極上に吸着した色素と色素吸着前の SAM 修飾電極との差スペクトルである。実線は負に帯電した MUA-SAM 表面に色素を静

電的に物理吸着させた場合、破線は MUA-SAM を介して化学吸着させた場合のスペクトルである。点線は水溶液中におけるスペクトルで比較のために載せている。まず NR は水溶液中において、455 nm と 535nm に二つの極大吸収波長を持ち、これらは NR の還元体と酸化体にそれぞれ相当する。NR を物理吸着させた場合、水溶液中と同様の極大吸収波長を示すことから、電極表面に吸着した NR はバルク中と類似の環境にあることが示唆される。一方、NR を化学吸着させた場合、NR の還元体由来と思われる極大吸収波長が 479 nm に観測され、還元体 NR の極大吸収波長が長波長シフトした。これらの結果より、NR の物理吸着と化学吸着ではその吸着状態に明らかな違いがあることが分かる。Fig. 2 はさまざまな pH の水溶液中で測定した化学吸着した NR の差スペクトルである。pH の減少に伴い、479 nm の吸光度が徐々に減少すると共に 525 nm の吸収強度が増加した。これらの極大吸収波長は化学吸着した NR の還元体と酸化体にそれぞれ相当すると思われる、pH の変化に伴い電極表面でも NR が酸解離していることが分かる。さらに、525 nm での吸光度を pH に対してプロットしたものを Fig.3 に示す。NR の pKa は水溶液中において 6.7 であるが、化学結合した NR では 4.0 となり、pKa が酸性側にシフトした。この原因は現在のところ不明であるが、NR が電極表面に化学結合することで酸解離平衡状態が変化したことにより、また NR の吸着状態が異なるために生じた効果ではないかと推測し、考察を行っている。詳細については、金ナノ粒子修飾電極を用いて得られた結果も含めて、当日報告する。

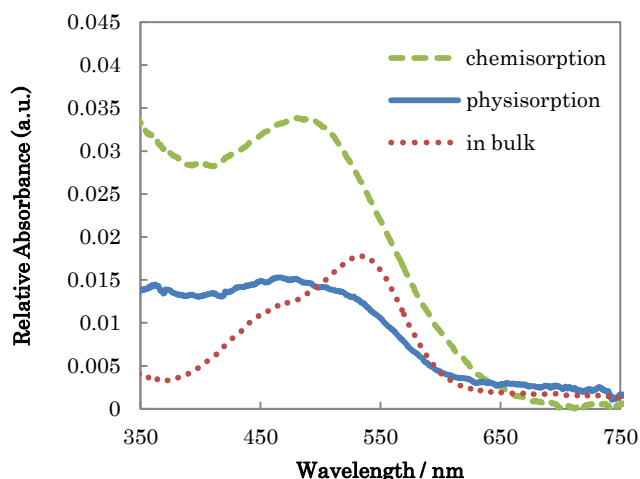


Fig. 1 UV-vis spectra of NR adsorbed on the gold electrodes at pH 6.75

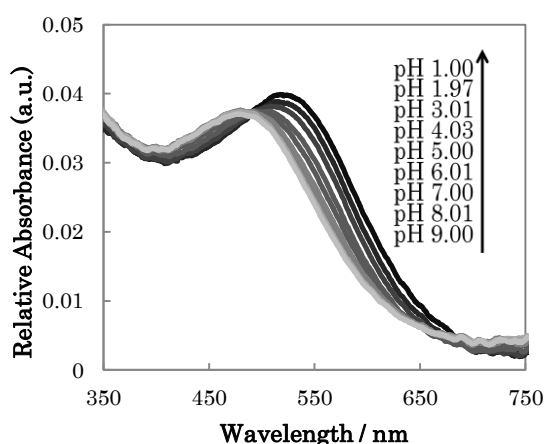


Fig. 2 UV-vis spectra of NR chemisorbed on MUA-SAM at various pH

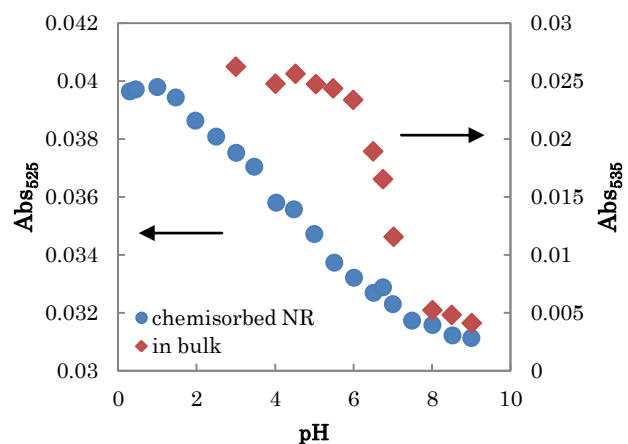


Fig. 3 Plots of absorbance at maximal absorption wavelength of oxidized NR vs. pH