金電極上に吸着した芳香族チオールの高感度反射吸収赤外分光法によるその場観察

佐々木 健*, 石川 達雄*

In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy of Aromatic Thiols Adsorbed on Gold Electrodes

Takeshi SASAKI* and Tatsuo ISHIKAWA*

In order to acquire spectra of organic materials adsorbed on electrode surfaces by *in situ* infrared reflection absorption spectroscopy, several new techniques have been developed. The spectra of 2,5-dihydroxythiophenol (DHT) and p-mercaptophenol (MP) adsorbed on polycrystalline gold electrodes were measured as a function of potential using these new *in situ* IRRAS techniques.

The techniques developed in this work made it possible, in the fingerprint region, to monitor the changes in the vibrational properties of monolayer-adsorbed DHT and MP as a function of the applied potential. The overall spectral characteristics of both DHT and MP and their quinone derivatives in the adsorbed state closely resemble those of their solution-phase counterparts. The relatively high intensity of the signals observed for the adsorbed species provides strong evidence that both DHT and MP are adsorbed on gold with the molecular plane nearly perpendicular to the electrode surface and that their oxidation states change with potential change.

Key Words: *In Situ* Observation, IRRAS, Adsorption, Aromatic Thiol, Gold Electrode

1. 緒 言

表面処理にかかわる吸着有機物の挙動の解明、電極反応を利用した分子機能性材料の作製、ファインケミカルに新しい有機電極反応の創製などを目的とする場合、電気化学反応を分子論的に解明しなければならない。このために、電極表面に吸着した有機物が電極電位によってどのような挙動をするかをその場観察できるならば、きわめて有意義な知見を得ることができる。

電極表面をその場観測するために種々の方法があるけれども、Bewick, 国松ら^{1), 2)}が赤外線外部反射法によって電極表面のその場観測に成功して以来、その知見の有効性から多くの研究者が電極表面のその場測定を試みてきている。しかし、その多くは一酸化炭素の吸着挙動に関するものであって、有機物のそれはきわめて少ない³⁾。特に、2000~1000cm⁻¹の波数領域は、分光学における指紋領域の一部であって、有機物の挙動を知る上で非常に重要な領域であるが、単分子吸着層からのシグナルはきわめて小さいため、気相中の水蒸気のシグナルに隠されてしまう。このため、この領域での単分子吸着層からのシグナルを得た例はほとんどない⁴⁾。本研究では、電極上に吸着した有機物のシグナルをいわゆる指紋領域でその場測定として得ることを目的として、高感度反射吸収赤外分光法に種々の実験的改良を加え、サンプル

として、2,5-dihydroxythiophenol (DHT) および p-mercaptophenol (MP) を用い、多結晶金電極上に吸着したそれらの電極電位依存性を調べた。

2. 実験方法

図1に分光学ならびに電気化学セルを示す。セルは、Kel-F製の本体にKel-F製のピストンならびにCaF₂製の光学窓をOリングで結合した構造をしており、容量は約4 mLである。CaF₂は、60あるいは65度のドーププリズムである。ピストンの先端に金試験電極、試料室奥に白金線対極を配し、ピストンを移動させるためにマイクロメータを用いた。分光学的測定の際には、ピストンによって試料極をウインドウに密着させて、それらの界面の溶液層を数ミクロンの均一な薄膜としなければならない。本実験では、ウインドウとセル本体との間のOリングを介してウインドウホルダー（図には示されていない）の微調節によってそれを実現した。溶液溜はパイレックスガラス製であって、テフロン製細管により試験槽に結合されており、照合電極を溶液溜の枝の部分に配した。照合電極として、飽和甘こう電極、または銀-塩化銀電極を用い、本論文中の電位はすべて標準水素電極電位で表示した。

試料電極は99.99% (Johnson Matthey社製) 金板を加熱、加圧下でKel-F粉末に鑄込み旋盤で成形して作製した。実験に先立ち、シリコンカーバイド紙で研磨し、次に、順次1 μm, 0.3 μmのアルミナ粉末を用いて鏡面仕上げをし、洗浄後ピストン先端に取りつけて用

* 北海道大学工学部 (〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目) Fac. of Eng., Hokkaido Univ. (N-13 W-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

Fig. 1 Schematic diagram of a spectroelectrochemical cell and a reservoir.

a : test electrode (Au plate), b : reference electrode, c : counter electrode (Pt wire), d : CaF_2 window, e : micrometer, f : cell holder, g : o-ring, h : reservoir

いた。

図2に、赤外線分光器の試料室内の光学配置、ならびに測定装置の模式図を示す。用いた赤外線分光器は、IBM IR/98および日本分光 FT/IR 8000である。オプティクスは限られた試料室内に測定セルを配置し、反射損失をできるだけ避けるために可能な限り少ない反射鏡から構成した。入射角を60あるいは65度に固定し、MCT検知器を用いた。気相中の水蒸気による影響を避けるために、測定系全体を窒素ガスでパージし、更に、その効率を高めるために、ピストンの移動ならびに溶液の入れ替えなどのすべての作業を試料室外からおこなった。

過塩素酸 (Merck 社, Suprapur) と三回蒸留水から調製した 0.1M HClO_4 ($M = \text{mol/dm}^3$) 溶液を基本溶液とし、DHTあるいはMPを溶解し、電気化学的あるいは分光学的測定に用いた。DHTはAlcalayに従って合成した後⁵⁾、エーテルで抽出、再結晶して用い、MPは、市販の試薬 (和光純薬(株)製、化学用) をそのまま用いた。

試験槽を組み立てた後、 0.1M HClO_4 溶液を導入し、清浄表面で得られるサイクリックボルタモグラムが得られるまで、電極電位を水素電極領域と酸素電極領域の間で繰り返し走査した。その後溶液を 10mM DHT あるいは 10mM MP 0.1M HClO_4 溶液と入れ替えて10分間

Fig. 2 Optical arrangement and measurement apparatus.

a : polarizer, b : spectroelectrochemical cell, c : function generator, d : potentiostat, e : recorder, f : reservoir, g : MCT detector, M_1 : spherical mirror, M_2 , M_3 : plane mirror

保持して有機物を電極に吸着させた。次に、吸着せずに系内に残留している有機物を除くために、 0.1M HClO_4 溶液を3回以上入れ替えることによって洗浄した。次に、電極をウインドウに押しつけてサイクリックボルタモグラムの測定ならびに分光学的測定をおこなった。スペクトル測定はSNIFTIRSによりおこない、各々のスペクトルは500~2000回の積算をおこなった。また、スペクトルの比較のために、 50mM DHT および 20mM MP 、ならびにそれらの酸化体の溶液中のスペクトル測定もあわせておこなった。すべての実験は室温でおこなった。

3. 結果および考察

図3に金電極上に吸着したDHTおよびMPのサイクリックボルタモグラムを示す。両化合物とも図のような曲線が得られた後、繰り返し電位を走査させても、電極をウインドウから引いて界面領域の電解質を入れ替えて再び測定しても、ほぼ同様の曲線を再現することができた。DHTは金電極上にSを介して吸着し、電極電位に従って、ハイドロキノン型とキノン型の間で可逆的に変化することが知られている⁶⁾。従って、図の酸化ピークはキノン型への酸化波、還元ピークは、ハイドロキノン型への還元波であるといえる。MPの場合も同様に考えることができよう。また、両化合物ともに金電極に強く非可逆的に吸着し測定電位領域内で酸化状態と還元状態との間で可逆的に変化しているものといえる。

また、酸化、還元ピークの電気量はほぼ等しく、それらの積分値から得られる電気量はそれぞれ 1.4×10^{-4} , $3.7 \times 10^{-5} \text{ coulomb/cm}^2$ である。Soriaga とその共同

Fig. 3-1 Cyclic voltammogram of DHT adsorbed on a Au electrode.

Scan rate is 1 mV s^{-1} . The dashed lines represent the capacitive contribution of the interface.

Fig. 3-2 Cyclic voltammogram of MP adsorbed on a Au electrode.

Scan rate is 10 mV s^{-1} . The dashed lines represent the capacitive contribution of the interface.

研究者達によると⁷⁾, DHTがSを介してほぼ垂直に立った状態で飽和吸着した場合, その酸化還元ピークは真の面積に対して $1.1 \times 10^{-4} \text{ coulomb/cm}^2$ となることを報告している。本実験では, 十分高い濃度の溶液を電極に接触させたため, DHTは飽和に吸着していると考えられる。従って, 電極のラフネスファクターは約1.3と計算できる。この値は, 鏡面研磨したあと電気化学的にサイクル処理した金電極に対して妥当な値といえよう。一方, MPに関して, 吸着分子の電極表面占有面積のデータを持ち合わせていないけれども, DHTとほぼ同じとした場合でも, 吸着率がおよそ0.5にしかならない。この場合電極を同様に処理したのでラフネスファクターがそれほど変わらないとして計算した。MPには水酸基が少ないのでDHTよりも一分子当たりの占有面積が大きいは考えにくく, この原因について現在検討中である。

図4に0.34Vにおけるスペクトルを照合スペクトルとした時の0.84Vおよび引き続いて0.34Vで測定した結果を示す。図から, 0.84Vのスペクトルにははっきりとした上向きのピークと下向きのピークが現れているが, 0.34Vのそれにはノイズレベルの変動しか現れていない

Fig. 4 Normalized difference IRRAS spectra of DHT adsorbed on a Au electrode. The spectrum obtained at $+0.34 \text{ V}$ was used as a reference. The curve a at $+0.84 \text{ V}$ was recorded first and next the curve b at $+0.34 \text{ V}$ was recorded.

ことがわかる。図3-1のサイクリックボルタモグラムを参考にとすると, 0.34Vでは還元状態, 0.84Vでは酸化状態であるから, 0.84Vのスペクトルの上向きのピークは酸化状態からのシグナル, 下向きのピークは還元状態からのものといえる。0.34Vでは照合スペクトルもサンプルスペクトルとともに還元状態のものであって, ノイズレベルのシグナルとなっている。この結果は, 吸着したままで電位変化にしたがって可逆的に元に戻っていることを示している。

それぞれのピークの振動モードを調べるために, DHTを含む溶液のスペクトルを照合スペクトルとして, 電解した後のそれをサンプルスペクトルとして測定した。この測定では, 偏光子を除き, 電極を後方に引き, 電解質層厚さを増して測定した。結果を図5に示す。

このスペクトルにはいくつかのはっきりしたピークが見られる。そのうち, 1211 cm^{-1} の下向きのピークはハイドロキノンから由来するC-O伸縮振動といえる⁸⁾。二つの上向きのピーク, 1277 と 1319 cm^{-1} はC-C伸縮モード⁹⁾, 二つの下向きのピーク, 1454 と 1501 cm^{-1} はC=Cベンゼン核骨格振動といえる^{9), 10)}。一方, 図の 1150 cm^{-1} から低い波数領域への差スペクトルの増大は, 過塩素酸イオンのピークが 1107 cm^{-1} 近傍に存在するためである¹¹⁾。これは, 電位変化に対応して電荷の中性性を補償するために, 電極近傍に過塩素酸イオンが拡散してくることによるものである¹²⁾。

図4と5を比較すると, それぞれのピークはわずかずつずれているけれども, ほぼすべてのピークが似た波数位置に現れていることがわかり, 吸着によって振動エネルギーにそれほど大きな変化が現れていないことがわかる。しかし, 特に, 溶液中のC-O伸縮振動モードに対

Fig. 5 Normalized difference IRRAS spectrum of a solution of 50mM DHT in 0.1M HClO_4 electrolyzed for 150 min at a potential of +0.74V with the spectrum obtained at +0.34V as a reference.

Fig. 6 Normalized difference IRRAS spectrum of MP adsorbed on a Au electrode. The spectrum was measured at +0.9V with the spectrum obtained +0.2V as a reference.

応する 1211cm^{-1} のピークは、吸着により他のピークに比較して相対強度が減少し、二つのピークに分裂しているようである。これらは吸着することにより二つの C-O の結合エネルギーの差が強調されたものと思われる。しかし、いずれにしても吸着による結合状態の変化は、今後注意深く検討されなければならない問題である。

図 6 および 図 7 に、MP の吸着状態および溶液中のスペクトルを示す。ともに照合スペクトルは +0.2V、サンプルスペクトルは +0.7V で測定したものである。

DHT と同様にそれぞれのピークに対応する振動モードを検討し、図 7 に示してある。C=O に対応する 1636cm^{-1} のピークは、水の変角振動による大きなピークと重なっているため、相対的に小さなピークとなって現れているものと思われる。 $1258, 1238\text{cm}^{-1}$ の大きな

Fig. 7 Normalized difference IRRAS spectrum of a solution of 20mM MP in 0.1M HClO_4 electrolyzed for 15 min at a potential of +0.9V with the spectrum obtained at +0.2V as a reference.

2,5-Dihydroxythiophenol

p-Mercaptophenol

Fig. 8 Schematic diagram of the oxidation and reduction of the adsorbed DHT and MP.

下向きのピークは、 $-\text{OH}$ 変角振動に由来するものと思われるが確定的ではない¹³⁾。一方、 $\text{C}=\text{S}$ 伸縮振動に対応するピークは、通常それほど強い強度を示さない上に、波数位置は置換基により容易に変動するため確定することは難しい¹³⁾。しかし、 1211cm^{-1} のピークがそれに対応する可能性がある。また、 $\text{C}-\text{S}$ からのシグナルは 1000cm^{-1} 以下に現れるはずであるが、 CaF_2 ウィンドウを用いたため観測できない。このように直接 S のかわる振動モードを観測できないけれども、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ に関するシグナルが観測されることにより、MP の場合も DHT と同様に、電位によって、ハイドロキノン型とキノン型の間で可逆的に変化しているものと思われる。

図6と図7とを比較すると、吸着状態のMPのスペクトルは、それぞれのピーク位置と相対的高さに少しの変化があるけれども溶液相のそれと似ており、DHTと似た挙動を示していることがわかる。

図4および図6から分かるように、ベンゼン核の骨格振動などベンゼン核に由来する振動モードにかかわるシグナルをはっきり観測できた。従って、DHTおよびMPは、ともにベンゼン環を電極に垂直に近い角度で吸着していると考えられる。図8に、両化合物の吸着状態および電極電位による変化を模式的に示す。

4. 結 言

高感度反射吸収赤外分光法によるその場測定法について、実験手法の考案および改良をおこなった。その結果、フーリエ変換型赤外分光器を用いて、金電極上に吸着したDHTおよびMPの赤外線吸収シグナルおよびその電極電位変化を、いわゆる指紋領域でその場測定することができた。吸着した両化合物のシグナルの強度が相対的に大きいことから、両化合物は、分子面を電極面に垂直に近い状態で吸着し、その状態で電位変化にともない酸化状態を変えることがわかった。金電極に吸着したDHTおよびMP、またそれらのキノン誘導体のスペクトルは溶液相のそれらのシグナルと似ている。

おわりに、本研究の一部は、旭硝子研究助成金によって記して謝意を表します。

(1992-1-9 受理)

文 献

- 1) A. Bewick, K. Kunimatsu and B. S. Pons ; *Electrochimica Acta*, **25**, 465 (1980)
- 2) A. Bewick and K. Kunimatsu ; *Surface Science*, **101**, 131 (1980)
- 3) 例えば, K. Kunimatsu ; *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 149 (1986)
N. Furuya, S. Motoo and K. Kunimatsu ; *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 347 (1988)
D. S. Corrigan and M. J. Weaver ; *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 143 (1988)
L. W. Leung, A. Wieckowski and M. J. Weaver ; *J. Phys. Chem.*, **92**, 6985 (1988)
- 4) T. Sasaki, I. T. Bae, D. A. Scherson, B. G. Bravo and M. P. Soriaga ; *Langmuir*, **6**, 1234 (1990)
- 5) W. A. Alcalay ; *Helv. Chim. Acta*, **30**, 578 (1947)
- 6) B. G. Bravo, T. Mebratu, M. P. Soriaga, D. C. Zapien, A. T. Hubbard and J. L. Stickney ; *Langmuir*, **3**, 595 (1987)
- 7) B. G. Bravo, S. L. Michelhaugh, M. P. Soriaga ; *J. Electroanal. Chem.*, **241**, 199 (1988)
- 8) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳 ; 有機化合物のスペクトルによる同定法, 第四版, p.108 (東京化学同人, 1983)
- 9) M. Davies and F. E. Prichard ; *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1248 (1963)
- 10) F. E. Prichard ; *Spectrochim. Acta*, **20**, 1283 (1964)
- 11) K. Nakamoto ; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p.130 (Wiley, 1986)
- 12) I. T. Bae, X. Xing, E. B. Yeager and D. A. Scherson ; *Anal. Chem.*, **61**, 1164 (1989)
- 13) L. J. Bellamy ; *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., p.122, p.394 (Chapman and Hall, 1975)