

2010年3月

自己組織化膜の機能探索：反応制御に向けた単分子膜の設計と構築

物質系専攻 47-086030 高田 有理子

指導教員：川合 眞紀（教授）

キーワード：表面化学、自己組織化単分子膜、反応制御、高分解能電子エネルギー損失分光法、走査トンネル顕微鏡

【序論】

金表面上のアルカンチオール単分子膜に代表される自己組織化膜（self-assembled monolayer; SAM）は、均質で安定性も高く高密度な分子膜であり、かつ分子の末端基に様々な官能基を導入することで固体表面に種々の機能を持たせることが可能である。このため、現在も基礎と応用の両面からさまざまな研究が活発になされている。本研究では、自己組織化単分子膜の新たな機能探索として、SAMを用いた人工的な反応場の創出による化学反応の制御を目標に、SAMの設計と構築を行いその特性を検証することを目的とした。

研究では、反応制御への二種類のアプローチに沿って、単分子膜を設計し実際に構築した膜の構造解析を行った。一つのアプローチは、特定の反応が期待される官能基の周りの空間を制御することで反応性をコントロールするという提案（反応空間の制御）である。これに基づいて混合分子によるSAMの設計と膜のキャラクタリゼーションを行った（実験A）。着目した化学反応は、固液界面にある水酸基（-OH）のH-D交換反応である。Si(001)表面を用いた先行研究によると、H-D交換反応には複数の水分子の水素結合ネットワークが必要不可欠であることが示唆されている[1]。そこで、Au表面上に末端基としてメチル基と水酸基を持つ2種類のアルカンチオールの混合膜を作製し、それぞれのアルキル鎖の長さの違いで水酸基周囲の反応空間を制御して、先の反応モデルの検証を試みた。

もう一つのアプローチは、触媒を表面に配置する方法である。この実験では、触媒として働く錯体を容易に高密度に担持しうる単分子膜の実現を目標とした。北大・触媒化学研究センター・原准教授との共同研究の下、化学的に安定な単分子膜を模索し、その特性を精査した（実験B）。一般的に金表面上のアルカンチオール単分子膜は大気中でも安定なことが知られているが、溶液中での加熱で変成することが見出され、新たな単分子膜が望まれていた。そこで、より熱的に安定な単分子膜としてジイソシアニド膜の錯体担持前後の構造を検証した。

【実験条件】

実験A： 混合チオールSAMの試料は、真空中で清浄化したAu(111)単結晶を混合アルカンチオール（総和として1mM）のエタノール溶液に浸漬し作成した。このとき、水酸基の付いたチオールを単分子膜中に適度に分散させるために、溶液の温度と混合比を変化させてより良い条件を探した。作成した試料は直ちに超高真空装置に移動し、高分解能電子エネルギー損失分光法（high-resolution electron energy loss spectroscopy; HREELS）で分子の結合状態を、走査トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope; STM）で表面形状をそれぞれ検証した。

実験 B： ジイソシアニド SAM の試料は、実験 A と同様の清浄化した Au 単結晶をフェニレンジイソシアニド (1mM) の塩化メチル溶液に浸漬して作成した後、HREELS で分子の配向と結合状態を、STM で表面形状を検討した。さらにこれらの膜に金属錯体をのせ、HREELS 測定を行った。

【結果と考察】

実験 A： 図 1 (i) に Au(111) 上に成膜した (a) 1-Decanethiol 単分子膜、(b) 1-Decanethiol と 11-Mercapto-1-undecanol の混合膜、(c) 1-Decanethiol と 6-Mercapto-1-hexanol の混合膜の模式図と STM 像を、図 1 (ii) にはそれぞれの HREELS スペクトルを示す。

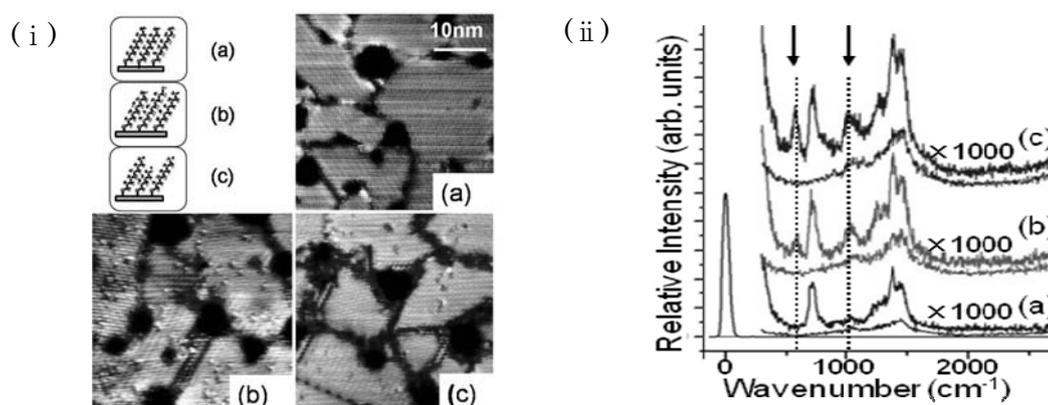


図 1. (i) 試料の模式図と STM 像(40×40nm²)。サンプル電圧とトンネル電流はそれぞれ(a)1.8V, 0.2nA (b)2.0V, 0.224nA (c)2.26V, 0.2nA。 (ii) 同じ試料の HREELS スペクトル。各試料のスペクトル強度は、弾性散乱ピークで規格化。それぞれ上が Specular、下が Off-specular で測定。

試料(a)の STM 像では周期性よく並んだ分子のドメインがみられる一方、混合 SAM 膜である試料(b)と(c)の STM 像では、成膜温度を調整することにより、所々に高さの異なるスポットが観測されるようになった。この結果から、デカンチオール SAM 中に水素末端のチオールが分散して吸着していることが確認された。またこれらの膜の HREELS スペクトルには特徴的な二つのピークがみられ、文献との比較からそれぞれ 570cm⁻¹が O-H 変角振動モード、1010cm⁻¹が C-O 伸縮振動モードと帰属され、OH 基の存在が示唆された。これらのモードは H-D 交換反応において表面の水酸基の変化を追う指針のピークになりうると考えられたが、スペクトルの再現性に問題があり交換反応の実験には至らなかった。原因として、成膜における水酸基の密度の制御が非常に困難なことが上げられる。今後は成膜条件をより厳密に最適化すると共に、混合膜を作る他の方法も検討すべきであると考えられる。また、HREELS では観測されなかった OH 伸縮振動モードを効率よく観測するために、高波長の範囲での感度が高い赤外分光を用いることが有用と考えられる。

実験 B： 図 2 に 1,4-phenylene diisocyanide (PDI) と 4,4'-terphenyldiisocyanide (TPDI) からなる金表面上の自己組織化膜の HREELS スペクトルをそれぞれ示す。鏡面反射位置で測定したスペクトルから非鏡面反射位置で測定したスペクトルの差をとることにより双極子散乱成分を抜き出すことができる。この差スペクトルに、ベンゼン環の面外変角振動 (810cm⁻¹)、面内変角振動 (1100cm⁻¹) の双方のピークが観測されていることから、ジイソ

シアニド分子は表面に対して分子軸を傾けた構造となっていることが示唆される。またベンゼン環の C-H 伸縮振動モードから、TPDI 分子には吸着の影響が少ないベンゼン環の存在が確認された。次に図 3 に TPDI 膜上に金属錯体を結合させた膜のスペクトルを示す。図 2 との比較において、スペクトル変化はわずかであり、TPDI 膜の構造において錯体付加による影響は少ないことを確認した。特徴的な変化がみられたのは、ベンゼン環の C-H 伸縮振動モード (3050cm^{-1}) であり、錯体が結合したことがベンゼン環の状態に影響を及ぼしていることが示された。

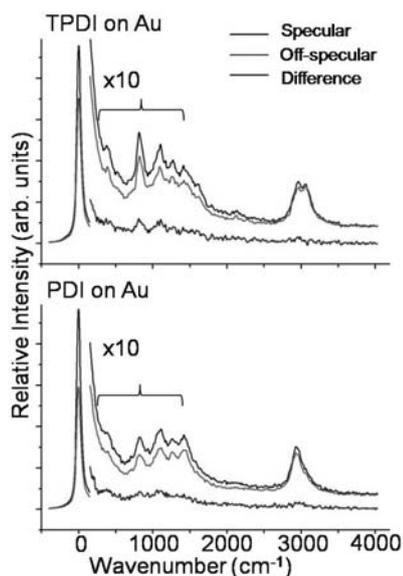


図 2. ジイソシアニド膜の HREELS スペクトル

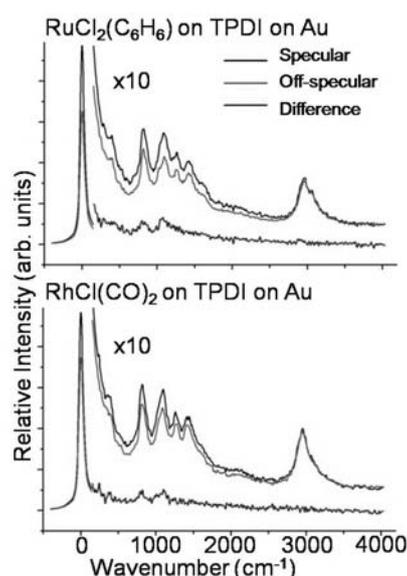


図 3. 錯体をつけた TPDI 膜の HREELS スペクトル

【まとめ】

自己組織化膜を用いて反応空間を制御する実験では、OH 基の H-D 交換反応に着目し、アルカンチオール自己組織化膜中に OH 基を末端とするチオール分子を分散させることに成功した。しかしながら、OH 基の密度を制御することが難しく、H-D 交換反応を検証するには至らなかった。今後は、OH 基の密度を上げる成膜条件や測定手法の改良が必要である。

金属錯体を担持する単分子膜の作成実験では、フェニルジイソシアニド膜に着目し、金属錯体の付加前後における膜の構造や吸着状態を吟味した。これにより、錯体付加による TPDI 分子膜の構造に大きな変化はなく安定していることが確認された。

【参考文献】

[1] Hiroyuki S. Kato, *et al*: (in preparation for publication)

【学会発表】

北海道大学触媒化学研究センター 20 周年記念国際シンポジウム

「Characterization of self-assembled monolayer of diisocyanide on Au(111)」