

自己組織化単分子膜表面で進行する化学反応の検出

保 原 大 介

1 はじめに

固体表面における化学反応には、表面での分子の配向や密度、ダイナミクスが関与するため、均一溶液系における化学反応とは異なる反応メカニズムによって、特異な反応速度、反応生成物、反応選択性が現れると考えられる。しかし、反応場である表面における分子の状態の複雑さと、それを制御することの難しさから、表面化学反応メカニズムの解明は一般に容易ではない。金属単結晶表面上に形成させたチオール自己組織化単分子膜 (SAM)¹⁾は、分子レベルで規則的な構造が明確であり、また膜を形成するチオール分子を目的に応じて選択することにより、膜構造や膜表面の化学的性質をデザインすることができる。したがって、表面化学反応の特異性を調べる上で SAM 表面は、分子のミクロな環境を規定できる反応場として非常に魅力的である^{2)~11)}。

このようなチオール SAM を分析する手段として種々の表面分析法が用いられているが、走査プローブ顕微鏡のように、反応する分子の置かれているミクロな構造を直接観察できる手法は、反応の過程を追跡するのに強力な手段になると考えられる¹²⁾。一方、SAM の還元脱離のボルタンメトリー¹³⁾¹⁴⁾は、比較的簡便な手法であるにもかかわらず、チオールの吸着状態を鋭敏に反映する測定法として注目されている¹⁵⁾。本稿では、図 1 に示すような OH 末端を持つチオール分子の SAM 表面へのイソシアナートの反応を、ボルタンメトリーと走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて調べた結果¹⁶⁾を紹介する。

2 還元脱離のボルタンメトリーを利用した表面化学反応の追跡

真空蒸着法により作製した主に (111) 単結晶面を有する金基板¹⁷⁾を 1 mM の 3-メルカプト-1-プロパノール (MPOH) を含むエタノール溶液に浸漬させ、MPOH SAM を形成し、

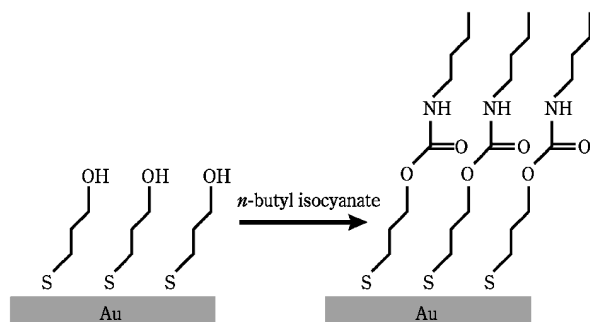


図1 本研究で用いた表面化学反応のモデル

30℃に保ったトリエチルアミンを含むトルエン溶液中で *n*-ブチルイソシアナートと反応させた¹⁸⁾。イソシアナート基と OH 基とのウレタン結合生成反応が起これば表面にブチル基が導入され、SAM を構成する分子の鎖長が増加する (図 1)。SAM の還元脱離におけるピーク電位は分子の鎖長に依存するため¹³⁾、ブチル基の付加に伴ってボルタンメトリーのシグナルが変化するはずである。反応時間を変化させて SAM の還元脱離のボルタンメトリーを行った結果を図 2 に示す。反応前 (図 2a) のボルタモグラムでは、-710 mV 付近に MPOH SAM の還元脱離に起因するピークが観察された。この還元脱離ピークは反応時間が増加するにつれ、ネガティブ方向にシフトした。これは、化学反応により SAM にブチル基が導入され、SAM を構成する分子の鎖長が増加したことに起因すると考えられる。反応時間が 26 時間では、還元脱離ピークは -775 mV 付近に現れた (図 2b)。この電位は、膜上での反応生成物であると考えられる MPOH と *n*-ブチルイソシアナートの反応生成物のジスルフィド体、3,3'-bis[*N*-(butyl) carbamoyl] propyl disulfide (BCPD) から形成させた SAM の還元脱離ピーク電位 (-780 mV, 図 2d) にほぼ一致し、表面に存在する OH 基がほぼすべて反応していることを示唆している。また反応が進行途中の段階では、反応した分子と未反応の分子の両方が表面に存在しているはずであるが、得られたボルタモグラムの還元脱離ピークは常に 1 本であった。これは、反応した分子がボルタンメトリーで独立した相として区別できるような約数十 nm² 以上の大きさのドメインを形成していないことを示している¹⁹⁾²⁰⁾。

還元脱離電位のシフトが表面化学反応の進行に対応していることを確かめるために、X 線光電子分光法 (XPS) により、表面組成の反応時間依存性を調べ、ボルタンメトリーの結果と

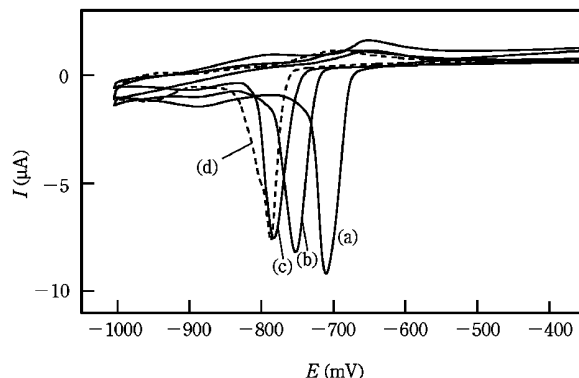


図2 反応時間(a) 0分, (b) 30分, (c) 26時間のMPOH SAM, (d) BCPD SAMの還元脱離のボルタモグラム

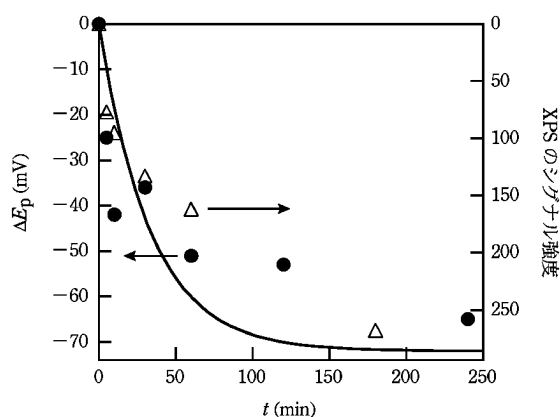


図3 ボルタモグラムのピークポテンシャルとXPSシグナル強度の反応時間依存性の比較 (いずれのプロットもBCPD SAMを用いた場合のシグナルで規格化されている)

比較した。ウレタン結合の形成によってSAM表面に新たに導入される窒素原子由来のXPSシグナルを反応時間に対してプロットすると(図3), 反応時間の経過と共に窒素原子由来のシグナルが増大し, その変化の様子は還元脱離電位の反応時間依存性によく一致した。このことは, SAMの還元脱離のボルタンメトリーが反応の進行を検出するのに有効な方法であることを示している。

XPSのシグナル強度が表面に存在する窒素原子の数に比例するならば, 生成物の表面被覆率(θ)は, $\theta = \Delta E / \Delta E_{\max}$ と表すことができる(ただし ΔE はボルタモグラムにおける還元脱離ピーク電位のシフト量, $\Delta E_{\max}$ は還元脱離ピーク電位の最大シフト量)。ここで, n -ブチルイソシアナートとトリエチルアミンがMPOHに比べ大過剰に存在し, 擬一次反応と見なせると考えると, θ は, $\theta(t) = 1 - \exp(-Kt)$ と表すことができるので(ただし, t は反応時間, K は反応速度定数), $\Delta E = \Delta E_{\max} \{1 - \exp(-Kt)\}$ によりボルタンメトリーの結果をフィッティングすると¹⁶⁾(ただし, $\Delta E_{\max}$ にはボルタモグラムにおけるMPOH SAMとBCPD SAMのピーク電位差: -72 mVを用いた), 図3の実線に示すように反応時間が約50分以降から実験値がフィッティング曲線から大きく上にずれ, 反応の進行とともに表面で生成物が混み合ってくると, 単純な擬一次反応モデルには合わなくなることが明らかとなった。

3 表面化学反応による表面構造の変化

STMを用いて分子レベルで表面構造を調べた結果を図4に示す。図4aに示した反応前のMPOH SAMのSTM像では, 規則的に配列した分子が観察された²¹⁾²²⁾。一方, ボルタモグラムで約25%の分子が反応していると見積もられた, 反応時間が5分のSAM表面のSTM像(図4b)では, 反応した個々の分子に相当する直径が1 nm以下の明るいスポットが分散した様子が観察され, ボルタンメトリーで予想されたように, 反応によって生成物が集合したようなドメインは形成されていないことが分かった。しかし, 矢印で示したように, 金原子が一層分だけ低くなったピットの周辺部に明るいスポットが多く観察されており, 下地の金の欠陥構造であるピット周辺部が反応活性なサイトになっていることが示唆された。ほぼ完全

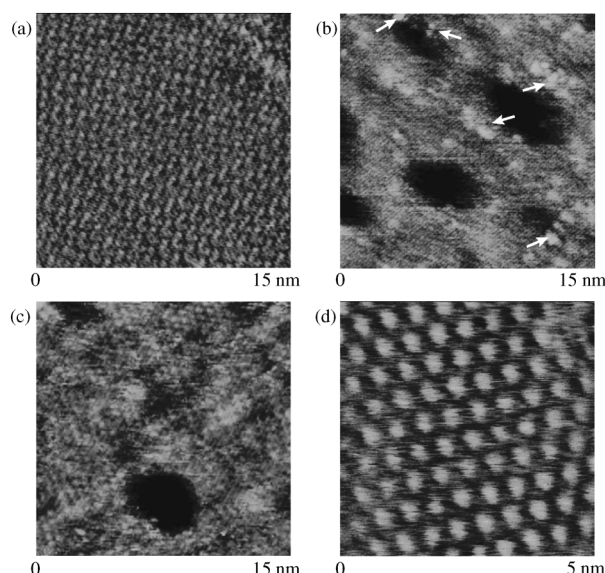


図4 反応時間(a) 0分, (b) 5分, (c) 26時間のMPOH SAM, (d) BCPD SAMのSTM像

に反応が進行したと考えられるSAM(反応時間26 h)では, 再び配列した分子のSTM像が得られ(図4c), 図4bのような反応した分子と未反応の分子による凹凸は見られなくなった。しかし, 分子が規則的に配列した領域は部分的にしか観察されなかった。これは, BCPD SAMのSTM像(図4d)において, ほぼ全領域にわたって規則的な分子の配列が観察されるという結果と異なっており, 表面化学反応により形成された膜では, 分子の組織化が完全ではない領域が存在することを示唆している。

4 おわりに

分子レベルで構造が明確なチオールSAMを反応場とした化学反応を電気化学的に検出することによって, 表面化学反応のkineticsを簡便に調べることができることを紹介した。また, 反応によってSAM上に生成した個々の分子をSTMにより直接観察することで, 金の欠陥構造(ピット)周辺部が反応活性なサイトになっている可能性を明らかにした。マクロスコピックな膜の性質とSTMで明らかにされるような個々の分子の挙動の対応関係をより詳しく調べることが, SAM表面での化学反応の特異性の理解につながると期待される。

本研究は, 京都大学大学院工学研究科で行われたものである。ご助力を賜りました同大学垣内 隆教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. O. Finklea: "Electroanalytical Chemistry Vol. 19", Edited by A. J. Bard, I. Rubinstein, pp. 109, (1996), (Marcel Dekker, New York).
- 2) L. Sun, R. C. Thomas, R. M. Crooks: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8550 (1991).
- 3) L. Yan, C. Marzolin, A. Terfort, G. M. Whitesides: *Langmuir*, **13**, 6704 (1997).
- 4) H.-J. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze, C.

- Wöll : *Langmuir*, **13**, 4943 (1997).
- 5) V. Chechik, C. J. M. Stirling : *Langmuir*, **13**, 6354 (1997).
 - 6) V. Chechik, C. J. M. Stirling : *Langmuir*, **14**, 99 (1998).
 - 7) M. N. Yousaf, M. Mrksich : *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4286 (1999).
 - 8) M. N. Yousaf, E. W. L. Chan, M. Mrksich : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1943 (2000).
 - 9) E. W. L. Chan, M. N. Yousaf, M. Mrksich : *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9315 (2000).
 - 10) B. Vaidya, J. Chen, M. D. Porter, R. J. Angelici : *Langmuir*, **17**, 6569 (2001).
 - 11) Y. Kwon, M. Mrksich : *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 806 (2002).
 - 12) H. Schönherr, V. Chechik, C. J. M. Stirling, G. J. Vansco : *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3679 (2000).
 - 13) C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter : *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 335 (1991).
 - 14) M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter : *Langmuir*, **7**, 2687 (1991).
 - 15) 垣内 隆, 保原大介 : 分析化学, **51**, 1089 (2002).
 - 16) H. Tamai, D. Hobara, M. Yamamoto, T. Kakiuchi : Manuscript in preparation.
 - 17) S. Imabayashi, M. Iida, D. Hobara, Z. Q. Feng, K. Niki, T. Kakiuchi : *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 33 (1997).
 - 18) M. P. L. Werts, E. W. Vegte, G. Hadziioannou : *Langmuir*, **13**, 4939 (1997).
 - 19) D. Hobara, M. Ota, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi : *J. Electroanal. Chem.*, **444**, 113 (1998).
 - 20) T. Kakiuchi, M. Iida, N. Gon, D. Hobara, S. Imabayashi, K. Niki : *Langmuir*, **17**, 1599 (2001).
 - 21) G. E. Poirier, E. D. Pylant, J. M. White : *J. Chem. Phys.*, **105**, 2089 (1996).
 - 22) H. Hagenstrom, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb : *Langmuir*, **15**, 2435 (1999).



保原大介 (Daisuke HOBARA)

京都大学大学院工学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。横浜国立大学大学院工学研究科博士課程後期修了。博士(工学)。《趣味》観賞魚ブリーディング, ピアノ曲鑑賞。
E-mail : hobara@scl.kyoto-u.ac.jp

標準物質頒布のお知らせ

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質標準物質 低濃度 (JSAC 0451), 高濃度 (JSAC 0452)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員 10 万円, それ以外 15 万円 (税別, 送料込み)。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質標準物質 低濃度 (JSAC 0431), 高濃度 (JSAC 0432)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『農薬成分分析用土壌標準物質 (シマジン, ディルドリン) S-高濃度 (JSAC 0441), S-低濃度 (JSAC 0442)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 5 万円, その他は 7 万 5 千円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質 高濃度 (JSAC 0501), 低濃度 (JSAC 0502)』

頒布価格 : 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『ダイオキシン類分析用土壌標準物質 低濃度 (JSAC 0421), 高濃度 (JSAC 0422)』

頒布価格 : 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 10 万円, その他は 15 万円。

『金属成分分析用土壌標準物質 添加 (JSAC 0401), 無添加 (JSAC 0411)』

頒布価格 : 50 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員のみ 5

万円, その他は 7 万 5 千円。

『金属成分分析用河川水標準物質 無添加 (JAC 0031), 添加 (JAC 0032)』

頒布価格 : 「無添加」「添加」の 1 セットで本会団体会員のみ 6 万円, その他は 9 万円。

『LSI 用二酸化ケイ素標準物質 JAC 0011~0013』

頒布価格 : 1 セットで本会団体会員のみ 15 万円, その他は 20 万円。

『LSI 用高純度アルミニウム標準物質 JAC 0021~0023』

頒布価格 : 1 セットで本会団体会員のみ 15 万円, その他は 20 万円。

* 詳細につきましては下記申込先までお問合せください。

申込方法 希望標準物質名, 氏名 (会員の場合は会員番号), 所属, 電話番号, 送付先, 請求書宛名を明記のうえ, 下記にお申込下さい。なお, 価格は税別, 送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 日本分析化学会標準物質係 [電話 : 03-3490-3351, FAX : 03-3490-3572, E-mail : shomu@jsac.or.jp]