学位論文題名

Vibrational Spectroscopic Study on Structure and Reaction of Self-Assembled Monolayers

(自己組織化単分子層の構造および反応に関する振動分光学的研究)

学位論文内容の要旨

固体表面を種々の分子で修飾し所望の機能を付与しようとする研究、中でもチオール分子による自己組織化単分子層 (self-assembled monolayer, SAM)に関する研究が活発に行われている。界面の分子構造は界面の化学反応性、(光)電気化学特性、摩擦、生体分子の吸着の制御など様々な重要な性質および機能を決定付けるものであり、これらの評価、最適化のためには界面の分子構造の評価が重要である。界面分子の二次元幾何構造は走査プローブ顕微鏡により、また分子の配向については振動分光法によって決定可能である。しかし、振動分光法のうち表面分子構造の決定にもっとも普遍的に用いられている赤外反射吸収分光法(IRAS)は感度が低い、参照試料が必要であるといった問題がある。一方、二次の非線形分光過程である和周波発生(sum frequency generation, SFG)は中心対象媒体中では起こらず界面でのみ起こるため、可視-赤外 SFG 分光法は界面選択的な振動分光法となり、また、感度も高い。本研究では可視-赤外 SFG 分光法このような特徴を生かして、金属基板上に作製した様々な自己組織化単分子層(SAM)の構造を評価し、基板や官能基の構造に及ぼす効果を議論した。

界面機能を高度に制御するためには表面反応による SAM へのさらなる機能付与が必要であるが、表面に固定された分子の反応性についての定量的な検討は行われていない。表面反応と溶液内反応との比較は基礎化学的にも重要である。そこで本研究では IRAS を用いて SAM 上での求核置換反応に及ぼす濃度、温度、溶媒、立体構造の影響の評価を行った。

本論文は全5章で構成される。

第1章では固体表面上の有機分子層の構造の評価、反応に関するこれまでの研究とそれらの評価手法について総括した。

第2章では本研究で使用した試料の作製方法、SFGに関する理論および装置、IRASに関する理論および装置、およびその他の実験手法について述べた。

第3章では SFG 分光法を用いて金属基板上に作製した種々の SAM の構造評価を行った。

初めに Pt 基板上に作製したオクタデカンチオール SAM (Pt-ODT SAM) を評価し、基板として最も良く用いられる Au 上での構造と比較した。Au 基板上の ODT SAM が高度に配向し、「オールトランス」構造をとるのに対して、Pt 上では配向性が悪く、欠陥が多い構造であった。メチル基の伸縮振動のピーク強度比から計算した Pt-ODT SAM の配向角(約 20°)は Au 上の場合(約 30°)より小さく、Pt-ODT SAM はより表面に対し垂直に近い構造で配向していること、またその原因はア

ルカンチオール SAM は両金属の(111)面上に同じ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 構造で吸着するが Pt は Au より金属半径が小さく、Pt 上の SAM はより分子密度が高いためであることを明らかにした。

次に Au 上に layer-by-layer で金属-有機分子-金属(M-OM-M)構造を作製し、各段階の分子層の構造を評価した。最初に Au 上に構築した 1,6-ヘキサンジチオール(HDT)は二つのチオール基のうち一つのみを用いて Au 基板上に吸着し、モノチオール SAM と同様配向性の高い SAM を形成するが、HDT SAM の末端チオール基への AuCl_4^- 錯体の配位およびそれに続く錯体の電気化学的還元により HDT SAM 上に Au 層を形成すると HDT SAM の配向は乱れること、さらに Au 層上に作製したデカンチオール SAM は高い配向性を示すことを明らかにした。

次に金属基板上に作製した様々なイソシアニド ($\text{R-N}\equiv\text{C}$) SAM の構造に及ぼす基板およびパラ位の置換基効果について検討した。具体的には Au、Ag、Pt、Pd 上の 1,4-phenylene diisocyanide (PDI) および 4-methylphenylisocyanide (MPI) SAM について SFG 測定を行った。PDI SAM の SFG スペクトルには基板と結合していない NC 基(free-NC)および基板と結合した NC 基(metal bonded-NC)に帰属されるピークが、MPI SAM の SFG スペクトルには“metal bonded-NC”のピークのみが観察され、metal bonded-NC のピーク波数から PDI および MPI は Au、Ag、Pt 上では各金属の atop サイトに Pd 上では bridge サイトに吸着することを示した。MPI SAM の配向角は atop サイトに吸着する場合 $\text{Au}>\text{Ag}>\text{Pt}$ の順に小さくなることを示した。このことは金属-SAM 間の結合が弱いほど ($\text{Au}>\text{Ag}>\text{Pt}$)、MPI SAM は分子間の相互作用がより大きくなるように表面垂直に配向することを示唆している。また Pt(100)基板上に吸着した種々のパラ置換フェニルイソシアニド SAM の SFG 測定を行い、Pt(100)と化学結合した-NC 基のピーク波数はパラ置換基のハメット定数 σ_p の上昇に伴い低波数シフトすることを示した。波数シフトは置換基の電子吸引/供与性によりイソシアノ基の N 原子と NC 結合との間で電子が移動し、NC 結合の結合次数が変化することで説明される。さらに Au 上に作製した新規に合成された 4 個の NC 基を持つ四面体型のイソシアニド tetrakis-(4-isocyanophenyl)methane (TIPM) SAM の SFG スペクトルの偏光依存性から TIPM は 1 個の NC 基で Au 基板に吸着し他の 3 個の NC 基を基板と反対側に向けた構造で Au に吸着することを示した。

第 4 章では Au(111)表面上に作製した Br 末端をもつ 12-bromo-1-dodecanethiol (BDDT) SAM と溶液中のアジ化物イオン(N_3^-)との溶液界面における求核置換反応($\text{Au-S-C}_{12}\text{-Br}+\text{N}_3^- \rightarrow \text{Au-S-C}_{12}\text{-N}_3 + \text{Br}^-$)を IRAS により追跡し、SAM 上の反応反応の速度論的考察を行った。反応速度定数の N_3^- 濃度、温度、溶媒依存性を調べ反応の熱力学パラメーターを決定した。表面反応の速度定数および熱力学的パラメーターを均一系における同様の求核置換反応のものとの比較し、非プロトン性極性溶媒中とプロトン性溶媒との速度定数の比がより小さい(反応速度に対する非プロトン性極性溶媒の優位性が小さい)こと、および非プロトン性極性溶媒でより均一系と比較しより小さな活性化エントロピー($\Delta^\ddagger S$)および活性化エネルギー(E_a)を示すことを示した。非プロトン性極性溶媒はプロトン性溶媒より BDDT SAM のアルキル鎖と親和性が高く分子間に侵入しやすいため BDDT SAM は非プロトン性極性溶媒でより乱れた構造をとる。そのため N_3^- の SAM 末端への接近が阻害され、またアルキル鎖の運動の自由度が低下したことが各パラメーターの差の原因であると考えられる。また、BDDT SAM と種々の鎖長の Br 基を持たないメチル末端のアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n=7-11, 13$)との混合 SAM を用いて速度定数の速度論のアルキル鎖長依存性を検討した。 $n=13$ の場合 BDDT SAM はアルカンチオールに完全に埋没していると予想され、反応は全く進行しなかったが、 $n<11$ の混合 SAM のアルカンチオールの鎖長が短いほど大きな反応速度定数を示した。求核置換反応の起こる BDDT SAM の末端はアルキル鎖のパッキングのため大きな立体障害

を有しているが、鎖長の短いアルカンチオールとの混合 SAM ほど末端 Br 基周囲の立体障害は小さく、Br 基への N_3^- の接近は容易であると考えられる。立体障害の減少が混合 SAM 上での反応速度の増大の原因であると考えられる。

第 5 章では本研究を総括し今後の SAM の構造及び反応に関する研究の展望を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 客員教授 魚 崎 浩 平 (連携分野教員)

副 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

副 査 客員准教授 野 口 秀 典 (連携分野教員)

学 位 論 文 題 名

Vibrational Spectroscopic Study on Structure and Reaction of Self-Assembled Monolayers

(自己組織化単分子層の構造および反応に関する振動分光学的研究)

固体表面を種々の分子で修飾し所望の機能を付与しようとする研究、中でもチオール分子による自己組織化単分子層 (self-assembled monolayer, SAM)に関する研究が活発に行われている。界面の分子構造は界面の化学反応性、(光)電気化学特性、摩擦、生体分子の吸着の制御など様々な重要な性質および機能を支配するものであり、これらの最適化には界面の分子構造の評価が重要である。界面分子の二次元幾何構造は走査プローブ顕微鏡により、また分子の配向については振動分光法によって決定可能である。しかし、振動分光法のうち表面分子構造の決定にもっとも普遍的に用いられている赤外反射吸収分光法(IRAS)は感度が低い、参照試料が必要であるといった問題がある。また、界面機能を高度に制御するためには表面反応による SAM へのさらなる機能付与が必要であるが、表面に固定された分子の反応性についての定量的な検討は行われていない。

そこで申請者は、二次の非線形光学過程である和周波発生(sum frequency generation, SFG)に基づく界面選択的な振動分光法である可視-赤外 SFG 分光法の特徴を生かして、金属基板上に作製した様々な自己組織化単分子層(SAM)の構造を評価し、基板や官能基の構造に及ぼす効果を議論するとともに、IRAS を用いて SAM 上での求核置換反応に関する速度論的研究を行い、溶液内均一反応との比較および濃度、温度、溶媒、立体構造の影響を行っている。

本論文は全 5 章で構成されている。

第 1 章では固体表面上の有機分子層の構造の評価、反応に関するこれまでの研究とそれらの評価手法について総括している。

第 2 章では本研究で使用した試料の作製方法、SFG に関する理論および装置、IRAS に関する理論および装置、およびその他の実験手法について述べている。

第 3 章では SFG 分光法を用いて金属基板上に作製した種々の SAM の構造評価を行っている。

初めに Pt 基板上に作製したオクタデカンチオール SAM (Pt-ODT SAM)の構造を基板として最も良く用いられる Au 上の SAM と比較し、Au 基板上的 ODT SAM が高度に配向した「オルトランス」構造をとるのに対して、Pt 上では配向性が悪く、欠陥が多い構造であることを見いだしている。次に Au 上に layer-by-layer で金属-有機分子-金属構造を作製し、各段階の分子層の構造を評価し、第 1 層の 1,6-ヘキサンジチオール(HDT)は二つのチオール基のうち一つのみを用いて Au 基板上に吸着し、モノチオール SAM と同様配向性の高い SAM を形成するが、HDT SAM の末端チオール基への AuCl_4^- 錯体の配位およびそれに続く錯体の電気化学的還元により HDT SAM 上に Au 薄膜を形成すると HDT SAM の配向は乱れること、Au 薄膜上に作製したデカンチオール SAM は高い配向性を示すことを明らかにしている。さらに Au、Ag、Pt、Pd 金属基板上に構築した様々なイソシアニド ($\text{R-N}\equiv\text{C}$) SAM の構造に及ぼす基板およびパラ位の置換基効果について検討し、イソシアニド SAM は Au、Ag、Pt 上では各金属の atop サイトに Pd 上では bridge サイトに吸着すること、 $-\text{NC}$ 基のピーク波数は $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \text{Pd}$ であり d バンドの位置を反映していること、ピーク波数とパラ置換基のハメット定数 σ_p との間に相関があり、その関係が置換基の電子吸引/供与性によりイソシアノ基の NC 結合の結合性軌道および反結合性軌道への電子供与にともなう結合次数の変化で説明できること、atop サイトに吸着した MPI SAM の配向角は $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt}$ の順に小さくなることを示した。また、Au 上に作製した新規に合成された 4 個の NC 基を持つ四面体型イソシアニド tetrakis-(4-isocyanophenyl)methane (TIPM) SAM の SFG スペクトルの偏光依存性から TIPM は 1 個の NC 基で Au 基板に吸着し、他の 3 個の NC 基を基板と反対側に向けた構造で Au に吸着することを示している。

第 4 章では Au(111)表面上に作製した Br 末端をもつ 12-bromo-1-dodecanethiol (BDDT) SAM と溶液中のアジ化物イオン(N_3^-)との溶液界面における求核置換反応($\text{Au-S-C}_{12}\text{-Br} + \text{N}_3^- \rightarrow \text{Au-S-C}_{12}\text{-N}_3 + \text{Br}^-$)を IRAS により追跡し、反応速度定数の N_3^- 濃度、温度、溶媒依存性を調べ反応の熱力学パラメーターを決定している。溶液内での均一系の反応に比べて反応速度は大きく低下することを見出し、その原因として SAM の反応における立体障害が考えられることから BDDT SAM と種々の鎖長の Br 基を持たないメチル末端のアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n = 7-11, 13$)との混合 SAM の反応速度定数のアルキル鎖長依存性を検討し、BDDT がアルカンチオールに完全に埋没している場合 ($n > 13$) 反応は全く進行せず、飛び出している場合はその程度が大きい (n が小さい) ほど速度定数が大きくなることを示し、立体障害の重要性を確認している。また、非プロトン性極性溶媒中とプロトン性溶媒中との速度定数の比は溶液内反応の場合に比べて小さく、その原因としてエントロピー項の重要性を指摘している。これらの結果は SAM の研究にとっては勿論、有機化学の基礎的理解の観点からも重要な成果である。

第 5 章では本研究を総括し、今後の SAM の構造及び反応に関する研究の展望を述べている。

以上本研究は金属基板上に形成した SAM の構造と反応性を振動分光法を用いて明らかにし、新知見を得たものであり、その貢献は大なるものがある。4 編の関連原著論文が英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと判定した。