

生命・生物工学に基づく健康と疾患の研究グループ

トリチオシアヌル酸およびベンゼントリチオールの 銀表面への共吸着

日大生産工 大坂 直樹
東工大院 長谷川 健

本研究は、第一グループの生命・生物工学に基づく健康と疾患の研究グループの1-6. 近赤外分光法による繊維性生体物質の分子集合・分解性の解析の中で行われた研究である。BSE やアルツハイマー病などのアミロイド病は、繊維状の生体分子集合系が鍵となることが知られている。しかし、‘繊維状’という形態的な観察による研究が進行している一方で、分子論的な繊維化の機構や、繊維状になった分子集合体がどのような構造的特異性や物性を持っているかなど、基本的な分子情報はほとんど分かっていない。分子が繊維化したり、特別な網目状のネットワークを組んだりするには、分子間水素結合や強い疎水的相互作用力などが働いている。こうした分子集合機構を明らかにするには、振動分光法は非常に強力な手段であり、中赤外分光法は多くの実績がある。本研究では、近赤外分光法を用いて分子組織化の機構の解明を目的とした。

平成18年度は「分子集合性生体物質の分子会合・分解性の分光学的解析」を行い C_{18} II GLM-NH₂ 単分子膜の圧縮に伴う表面圧および表面双極子モーメントの

変化測定および Brewster 角顕微鏡 (BAM) 観察により C_{18} II GLM-NH₂ 凝集体の成長過程の検討と既に分かっている下層溶液を純水として作成し単分子膜の凝集と比較を行った。平成19年度は「アミロイドペプチドのモデル薄膜の分子凝集構造に関する分光学的研究」を行い両親媒性のモデル化合物 C_{18} II GLM-NH₂ を水面上の展開し、面内方向に圧力をかけて凝集させ、抗体基板上に作成して1層LB膜とし、種々の赤外分光法による構造異方性解析と C_{18} II GLM-NH₂ 分子膜を希薄なCR水溶液を下層溶液として作成し、CR分子と C_{18} II GLM-NH₂ 分子の相互作用および分子配向を赤外分光法や紫外・可視分光法を用いて検討した。

平成20年度からは、単分子層からなる機能性薄膜の開発を目指し「銀蒸着膜表面上におけるトリチオシアヌル酸とその関連化合物の自己組織化単分子膜の吸着構造」を解析した。本年度は、「トリチオシアヌル酸およびベンゼントリチオールの銀表面への共吸着」について分析を行った。

1 緒言

自己組織化した蛍光性有機薄膜の発光現象と層構造の関係を明らかにし、単分子層からなる機能性薄膜の開発を目指している。そこにつながる課題として、トリチオシアヌル酸 (以下 TTCA, Fig. 1) やベンゼントリチオール (以下 BTT, Fig. 2) の自己組織化単分子膜 (以下 SAM 膜) を貴金属表面上に構築し、その構造について研究を進めている。これらの分子は蛍光分子を励起したときのエネルギーが金属基板に流れないためのスペーサーとして、安定な材料の候補である。特に TTCA は工業的に金属とポリマーの接着剤やその架橋剤の主成分として用いられており、金属や有機分子をつなぐ材料として期待できる。また、TTCA は互変異性体としてトリチオン型とトリチオール型をとる分子であり、孤立状態、溶液中あるいは結晶中においてトリチオン型をとる。しかし、この異性体間のエネルギー差はそれほど大きくなく、紫外光照射などで異性化反応することも分かっている。この特性が結晶状態と表面における吸着状態に歴然とした差として表れることも薄膜作成において興味深い。実際に工業的な製品として扱う場合、他の分子や材料と混合される可能性は高く、他の試料が存在する状態における薄膜形成過程は明らかにしなければいけない課題となる。

これまでに、ポリマーと金属の接着剤などに用いられる TTCA の銀表面上における吸着で、トリチオン型からトリチオール型に変化し、2 つのチオール基で

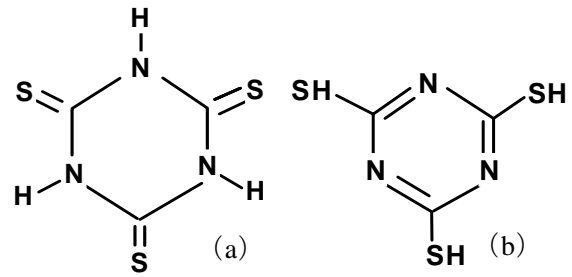


Fig. 1 TTCA の分子構造

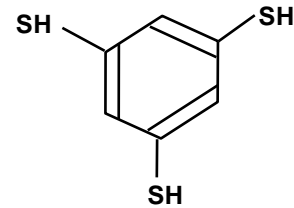


Fig. 2 BTT の分子構造

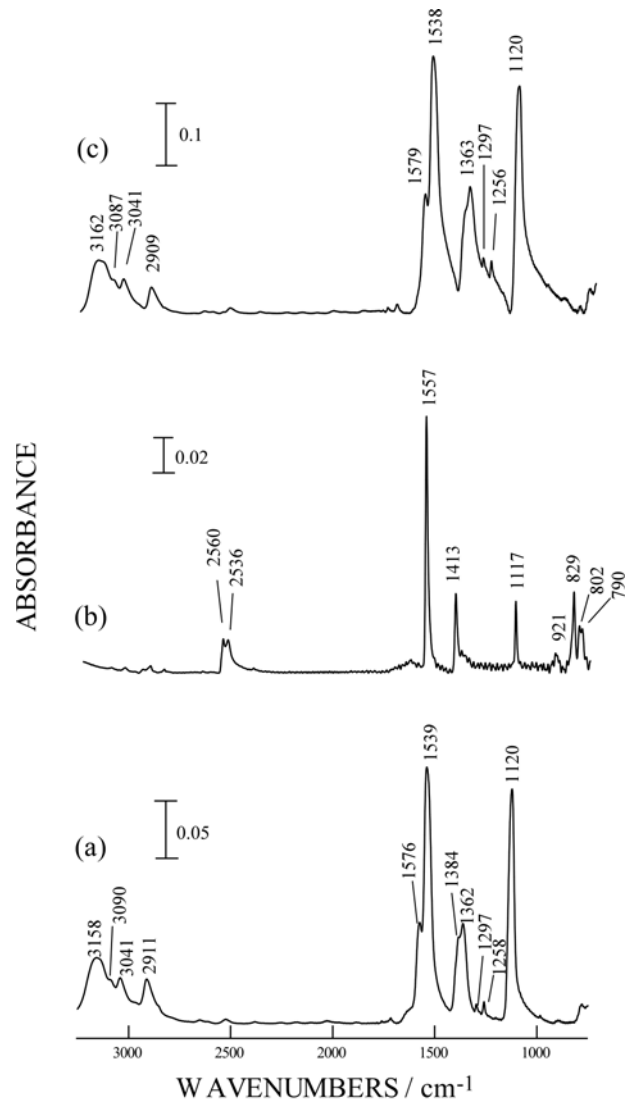


Fig. 3 KBr錠剤中の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTの赤外スペクトル

表面に吸着すること[1], また, BTT の SAM 膜中の分子の吸着構造を比較し報告した[2]. TTCA は固体状態や孤立分散系ではトリチオン型が安定構造でありチオール基は存在しない[3]. この結果, TTCA の IRAS スペクトルに比べ, BTT のスペクトルは吸光度が小さく, 分子の吸着力に大きな違いがあることも考えられる. トリチオン型からトリチオール型に変化しながら吸着する TTCA と, トリチオール型を既に形成している BTT において, その吸着能や吸着過程にどのような違いがあるかに興味を持ち, TTCA と BTT の混合溶液を用いた SAM 膜作成を行い, 主に赤外反射吸収 (IRAS) 法を用いて調べた.

2 実験方法

3×10^{-5} Pa の真空下で, 鏡面研磨した銅基板の片面に銀を厚さ約 100 nm 真空蒸着した. この蒸着基板を, TTCA 1.0 mM と BTT 1.0 mM の試料溶液に約 4 日間浸した. 混合溶液については, 濃度が, TTCA m mM, BTT n mM の場合に $m:n$ と表記し, 作成した膜についても 1:1 膜と表記する. 基板を取り出しメタノールで多層吸着層を洗浄し, SAM 膜を得た. 作成した薄膜の IRAS スペクトルを測定した. また, 銀蒸着膜表面に吸着していない TTCA と BTT と比較するため, KBr 錠剤中に TTCA と BTT を同じモル数で混ぜたサンプルの赤外スペクトルも測定した. 使用したフーリエ変換型赤外分光器は, ブルカー・オプティクス社製 FT-IR (IFS 125HR) である. 真空下で測定でき

るため水蒸気や二酸化炭素の影響が少ない分光器である. 分解能は 4 cm^{-1} で, 検知器には MCT を用いた. 積算回数は 1000 回とし, バックグラウンドにはサンプルのついていない銀蒸着基板を用いた.

3 結果および考察

Fig.3(a)にKBr中のTTCAの, (b)にKBr中のBTTの, (c)にKBr中にTTCAとBTTを同じモル数で混ぜたもの, の赤外スペクトルを示す. 3(c)の赤外スペクトルは,

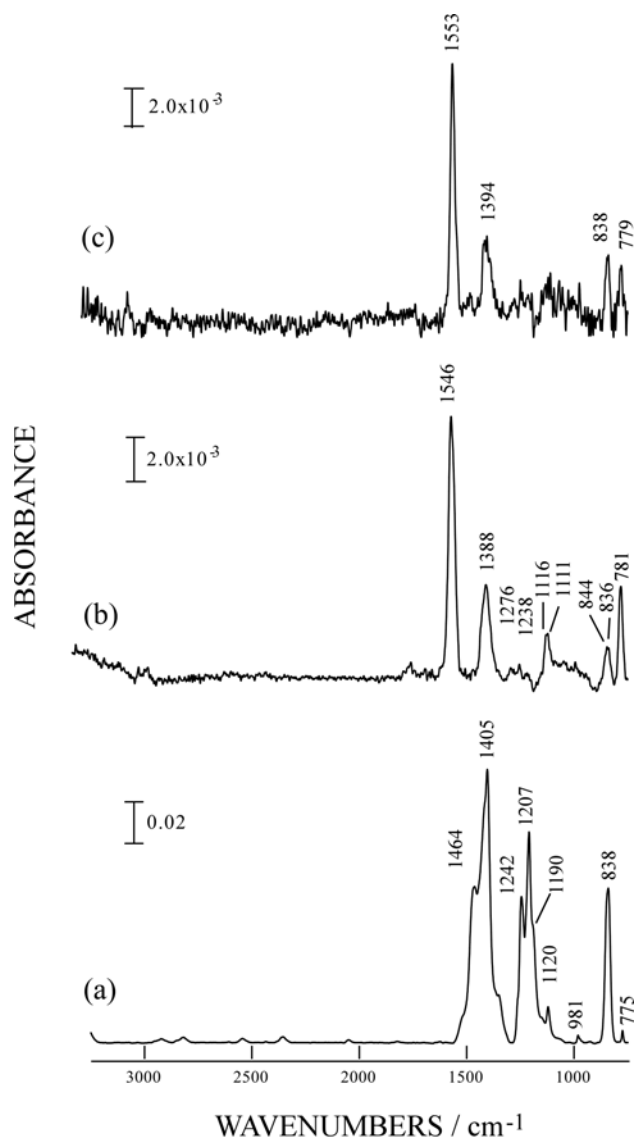


Fig. 4 銀表面上の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTのIRASスペクトル

KBr中のTTCAの赤外スペクトル3(a)と観測されたバンドの波数および全体の相対強度において、非常に良く対応している。同モルのTTCAとBTTが混在したKBr錠剤にも関わらず、BTTのスペクトル強度はTTCAに比べて非常に弱いことから、BTT自体のモル吸光係数小さいことが分かる。このことから、BTTの表面への吸着力が決して小さいわけではないことが分かる。

また、Fig.4(a)に銀蒸着膜表面上のTTCAのSAM膜（浸漬時間85時間）の、(b)に銀蒸着膜表面上のBTTのSAM膜（浸漬時間73時間）の、(c)に銀蒸着膜表面上の1:1膜（浸漬時間111.5時間）の、IRASスペクトルを示す。4(c)は、4(b)とバンドの波数と全体の相対強度において、良く対応しており、TTCAによるバンドはほとんど観測されなかった。Fig.3の結果から、吸光係数が大きく吸着量が同じであればTTCAのバンドが主に観測されるはずであるが、結果は逆にBTTのみのバンドを示した。特に4(a)の 1405cm^{-1} のバンドは4(c)の 1394cm^{-1} のバンドに重なる可能性があるが、4(a)で観測される 1207cm^{-1} のバンドは少なからず観測されるはずである。このことから、銀蒸着膜表面上1:1膜では、BTTのみが吸着していることが分かった。TTCAの銀表面への吸着力は非常に強く、スライドガラス上に蒸着された銀薄膜はTTCA（BTTでも）の吸着によりガラス表面から数分で剥がされてしまうほどである。にも関わらず1:1膜のIRASスペクトルにTTCAによるバンドがまったく観測されないのは、TTCAの銀への吸着に際し、BTTが阻害剤として働いている可能性を示唆している。可能性

の段階であるが、次のような要因が考えられる。

- (1) 銀上に吸着したTTCAをBTTが脱離させてしまう可能性
 - (2) TTCAが銀表面に吸着する際、一度トリチオン型に完全に構造を変える必要がある、それをBTTが妨げる可能性
 - (3) BTTとTTCAの銀表面への衝突回数に対する吸着確率が大きく違いBTTが優先的に表面に吸着してしまう可能性
- 以上のうち(3)については、TTCAのみ、BTTのみのSAM膜形成において、スライドガラスを用いるとどちらも同じくらいの時間で銀薄膜を剥がしてしまうことや、いくら確率が低くても吸光度の違いを考えるとTTCAのバンドが観測されないことは矛盾すると考えられる。さらに濃度を変えた測定などを行っていく必要はあるが、非常に興味深くSAM膜の安定性を考える上で発展性のある研究と考えている。

- 【参考文献】 [1] Osaka N., Ishitsuka M., *Journal of Molecular Structure*, 921, (2009), 144.
- [2]石塚芽具美ら, 第2回分子化学討論会 2008福岡, 3P091(2008).
- [3] Kucharski M., *Journal of Applied Polymer Science*, 76(4), (2000), 439.