

トリチオシアヌル酸の吸着を阻害する異分子の影響

日大生産工 ○大坂 直樹
日大生産工(非常勤) 石塚 芽具美

1 まえがき

金属と樹脂などの非金属物質の接合には基本的に接着剤などの接合物質が必要である。接合物質はさまざまなもののが開発されているが、そこに含まれる分子の金属への吸着様式、吸着力、安定性や均一性などの基礎的な情報は今後も重要であり検討課題となる。我々は、これまでにそのような接着剤に含まれる一つの物質であるトリチオシアヌル酸（以下TCA）について、銀表面上の吸着構造を明らかにした。¹⁾ この分子は炭素と窒素の6員環に-SH基が3個、1,3,5位の部分に結合した分子である。非常に銀に対する結合力が強く、スライドガラスなどに蒸着した銀薄膜をTCAのメタノール溶液に浸すと1分かからずに銀がスライドガラスから剥がされる。また、実際の実験は鏡面加工した銅基板に蒸着した銀薄膜を用いるが、場合によってはこの銅基板からも銀薄膜は引きはがされる場合がある。このように非常に強い吸着力をもつTCAの自己組織化において、不純物として類似の構造をもつ1,3,5-ベンゼントリチオール（以下BTT）をモル比にして1:1の割合でTCAのメタノール溶液に加えた場合、TCAの吸着が阻害され、赤外反射吸収（以下IRAS）法により測定した赤外スペクトルの解析ではTCAは銀薄膜上に吸着しないと結論づけられた。TCAとBTTがおよそ同じくらいの分子数で銀薄膜表面に吸着したと思われる赤外スペクトルを得たときのTCAとBTTのモル比は300:1の割合であった。この濃度であればBTTはほぼ不純物と言える濃度であり、不純物が接着剤の接合強度に影響を与える可能性が示唆される。²⁾ われわれはさらに芳香族環に他の官能基が結合したチオール分子についても、不純物としての影響を検討した。例としてはチオサリチル酸とそのパラ、メタ異性体などである。さらに、わずかな不純物が影響するのであれば、より多量に存在する溶媒の影響もあると考え、メタノール溶液だけでなく、他に6種類の溶媒を用いて、溶媒が与える

TCAの自己組織化への影響を調べ、これまでの学術講演会で報告してきた。これらの結果から、TCAの銀表面への吸着を阻害する分子などは明らかとなつたが、その理由については明確な結論は得られていない。芳香族環を有する分子による阻害が顕著であること、チオール基の数も影響がありそうなどと考えられるが、例外も存在する。溶媒の効果から考えると溶媒に用いる分子にπ電子が存在する場合に、阻害が起こっていると考えることもできる。しかし、結論を得るには不十分であった。そこで、直鎖の炭素鎖をもつチオール分子である1-テトラデカンチオール（以下TDT）と、2個のチオール基を有する1,12-ドデカンジチオール（DDDC）について、これらが混在するときのTCAの銀表面への吸着とその阻害について検討した。直鎖の長さはさまざまな炭素数が考えられるが、この分子は非常に臭いが強く、都市ガスにわざと臭いを付けるときに用いられる分子である。臭いが強い炭素数の少ない分子を用いると、万が一漏れた場合にガス漏れの騒ぎにもつながること、また実験する人間への影響も考え、これらの分子で臭いが比較的少ないとされる1-ドデカンチオール（以下DDC）を中心に分子を選択した。また、現在DDCやL-システインについてはさらに実験を進めているが、本講演会には間に合わなかったため、TDTとDDDCを用いた結果を報告する。

2 実験方法

[銀蒸着膜表面の作製]

25×25×1.5mm サイズの銅板を研磨機（Buhler社ecomet250）を用いて鏡面研磨した。研磨後は中性洗剤、超純水、アセトン、メタノールを用いて超音波洗浄を行った。一度デシケーター内で真空乾燥した後、蒸着装置（ULVAC社VPC-060）にセットし高真空中で銀を約100nm蒸着した。自己組織化を行う直前まで、真空デシケーター内で保管した。

[自己組織化単分子膜の作製]

Inhibition Effects of Coadsorption Trithiocyanuric Acid and Other Thiol Molecules Self-Assembled Monolayer Films on Silver Surface.

Naoki OSAKA and Megumi ISHITSUKA

1mM-TCA/メタノール溶液を作製し、前述の銀蒸着膜基板を数日間浸し、取り出した後に用いた溶媒で良く洗浄することで多層膜部分を洗い流し、TCAの単分子膜（以下SAM膜）を銀表面に作製した。他の分子を混在させる場合、上記の溶液にモル濃度を合わせて他の分子を溶解させ、同様の方法で二つの分子が共に吸着できる環境を作り、共吸着单分子膜と考えた。
[赤外反射吸収測定]

赤外反射吸収スペクトル測定にはフーリエ変換型赤外分光器（JASCO FT/IR-4600）を用いた。この分光器には 85° の入射・反射角での測定が可能な反射ユニットと、液体窒素冷却型の高感度MCT検出器が備わっている。銀を蒸着した後、真空保存した銀蒸着膜をバックグラウンドとして測定した後、各資料について測定を行った。分解能は 4cm^{-1} で積算回数は約1000回とした。

3 実験結果

TDTのSAM膜のIRASスペクトルでは、 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 付近に弱いバンドが観測され、メチレン鎖による CH_2 伸縮振動に帰属される。それ以外に明確なバンドは観測されず、伸縮振動によるバンドの強度が弱いこと、低波数領域に CH_2 の変角振動によるバンドが観測されないことから、TDTは銀表面に対し、比較的立ち上がった配向で吸着していると考えられる。

DDDTのSAM膜のIRASスペクトルでは、 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 付近にバンドが観測されるとともに 1465cm^{-1} 付近にもバンドが観測され、それぞれ CH_2 伸縮振動と CH_2 変角振動に帰属される。TDTとことなり CH_2 変角振動も観測されたことはDDDTが2つのチオール基で表面に吸着し、メチレン鎖が表面に対して水平な構造をとっていることが示唆される。TDTと

DDDTでは炭素差を形成する炭素の数は12と14であり、同じ配向を取っていれば、大きな差のないスペクトルが観測されるはずである。

TDTとDDDTのSAM膜によるバンドが確認されたことから、目的であるTCAとの共吸着を行い、TCAの吸着に影響を与えるのかをどうようIRASスペクトルの解析から確かめた。

図1にTDTとTCAの共吸着SAM膜およびDDDTとTCAの共吸着SAM膜のIRASスペクトルを示す。 $800\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ 領域には主にTCAの環の伸縮振動や変角振動に帰属されるバンドが観測されている。また $2600\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ にはTDTとDDDTの CH_2 伸縮振動のバンドが観測されている。この2つの領域のバンドについて相対強度を比較すると、TDTとの混合の場合TCAの領域のバンドが大きく、逆にDDDTとの混合の場合 CH_2 の伸縮振動バンドが大きく観測されている。 CH_2 伸縮振動領域のバンド強度は前述の考察より分子配向による強度差と考えらる。TCA領域のバンド強度の差は主に吸着分子数の差によるものと考えられ、TDTの場合よりDDDTの場合の方がTCAの吸着量が少ないことが考えられる。これはDDDTが水平配向で吸着するためTCAの吸着可能な表面部分が制限されたためと考えた。しかし、どちらの場合もTCAの吸着は阻害されておらず、両方が共存して吸着していることが明らかとなつた。

「参考文献」

- 1) Naoki Osaka, Megumi Ishitsuka, Toshihiko Hiaki, *Journal of Molecular Structure*, 921 (2009) p.144-149
- 2) Megumi Ishitsuka, Toshihiko Hiaki, Naoki Osaka, *Journal of Molecular Structure*, 1002 (2011) 179-186

