

## 六価クロムの検出を目的とした金属表面上の自己組織化单分子膜の成膜

日大生産工(院) ○宮永雄大  
日大生産工 大坂直樹, 松本真和

## 1. まえがき

六価クロムは強力な酸化剤としてメッキや顔料などの工業用途で広く使用されてきたが、強い毒性や発がん性があることから現在では代替物質への切り替えが進められている。しかし、環境中に放出された六価クロムは自然には分解されにくく、土壤や水質を汚染して最終的には生態系や人体に深刻な影響を与える可能性がある。本研究ではチオール基とアミノ基を有する 4-アミノチオフェノール (4-ATP) を用いて、金属基板上に自己組織化单分子膜 (SAMs) を形成させ、六価クロムの吸着と検出が可能な膜作製について検討する。

2. 実験方法<sup>1)</sup>

## [銀基板研磨]

10×25×1.5mm サイズの基板を、研磨機 (Buhrer 社 ecomet250) を用いて鏡面加工し、研磨終了後にエタノール、中性洗剤、純水、アセトンを用いて順に超音波洗浄を行った。

## [自己組織化单分子膜の作製]

メタノールを溶媒として 1mM の 4-ATP メタノール溶液を調製し、前述の基板を 24, 48 時間程度浸漬させ、取り出した後に使用した溶媒で多層吸着部分を洗い流して 4-APT の SAMs を基板表面上に作製した。使用した 4-ATP は東京化成社製 98%以上を精製せずに用いた。メタノールは富士フィル

ム和光純薬株式会社製 1 級を使用した。

## [赤外反射吸収法]

赤外反射吸収(IRAS)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。鏡面加工後の基板をバックグラウンドとして測定した後に基板上の SAMs を測定した。分解能は 4cm<sup>-1</sup>で積算回数は約 1000 回とした。

## [ラマン分光測定]

ラマン散乱スペクトル測定にはレーザーラマン分光光度計 (JASCO NRS-5500) 使用し、レーザーの波長は 532nm である。対物レンズの倍率を 100 倍とし、レーザーの強度を 1%，露光時間を 30 秒、積算回数を 2 回とした。

## [構造最適化と基準振動数計算]

4-ATP の孤立分子および銀錯体モデルの構造最適化計算および基準振動数計算には、GAUSSIAN03 で密度汎関数 (DFT) 法の B3LYP 汎関数を用いた。また、基底関数には銀のみ有効内殻電荷 (LAN2DZ) を、その他の元素については 6-311+G\*\*を用いた。構造最適化計算により得られた最適化構造に対して基準振動数計算を行い、得られた振動数に対し、M. P. Andersson らの論文を参考にスケールファクター(0.9679)をかけた。

Formation of Self-Assembled Monolayers on Metal Surfaces for the Detection of Hexavalent Chromium.

Yuto MIYANAGA, Naoki OSAKA and Masakazu MATSUMOTO

### 3. 実験結果

図1に4-ATP SAMsのIRASスペクトル、図2にRamanスペクトルを示す。

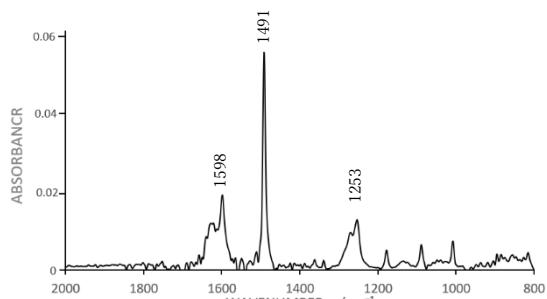


図1. 4-ATP SAMs の IRAS スペクトル

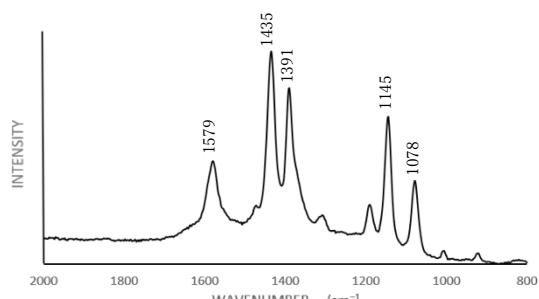


図2. 4-ATP SAMs の Raman スペクトル

4-ATP SAMs の IRAS スペクトルでは、 $1253\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CN),  $1491\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CC),  $1598\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CC) に主要なバンドが観測された。Ramanスペクトルでは、 $1078\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CS),  $1145\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH),  $1391\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH+ $\nu$  CC),  $1435\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CC+ $\delta$  CH),  $1579\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  CC) の主要なバンドが観測された。これらのバンドはこれまで<sup>2)3)4)</sup>の報告による数値<sup>2)3)4)</sup>と対応する波数に観測されており、銀表面上に4-ATPのSAMsが形成されていると考えられる。理論計算によって算出された波数については学術講演会当日のポスターにて提示する。

### 4. 参考文献

1) 石塚芽具美, エネルギー伝達デバイスの開発を目的とした自己組織化単分子膜の形成に関する研究, 日本大学生産工学研究科応用分子化学専攻 博士(工学) 学位論文,

(2012) .

- 2) B. I. Rosario-Castro, E. R. Fachini, J. Hernández, M. E. Pérez-Davis, and C. R. Cabrera, "Electrochemical and Surface Characterization of 4-Aminothiophenol Adsorption at Polycrystalline Platinum Electrodes", *J. Phys. Chem. B*, 110(16), (2006) pp.9832–9842.
- 3) L. Pantaine, V. Humbot, V. Coeffard, and A. Vallée, "Sulfamide chemistry applied to the functionalization of self-assembled monolayers on gold surfaces", *Beilstein J. Org. Chem.*, 13, (2017) pp.648–658.
- 4) K. Kim, K. L. Kim, D. Shin, J.-Y. Choi, and K. S. Shin, "Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Aminobenzenethiol on Ag and Au: pH Dependence of  $b_2$ -Type Bands", *J. Phys. Chem. C*, 116(13), (2012) pp.6873–6880.
- 5) M. P. Andersson and P. Uvdal, "New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p)", *J. Phys. Chem. A*, 109(12), (2005) pp.2937–2941.
- 6) W. A. Hayes and C. Shannon, "Electrochemistry of Surface-Confining Mixed Monolayers of 4-Aminothiophenol and Thiophenol on Au", *Langmuir*, 12(16), (1996) pp.3688–3694.
- 7) M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, and I. Uchida, "Charge Transfer Resonance Raman Process in Surface-Enhanced Raman Scattering from p-Aminothiophenol Adsorbed on Silver: Herzberg–Teller Contribution", *J. Phys. Chem.*, 98, (1994) pp.12702–12707.