

1P062

SEIRA 分光法と電気化学測定による
有機層—水面に存在するクラウンエーテルの金属イオン包接状態の研究

(広島大院・理¹、IMS²)

○本田 匠¹, 古谷 祐詞², 灰野 岳晴¹, 江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹

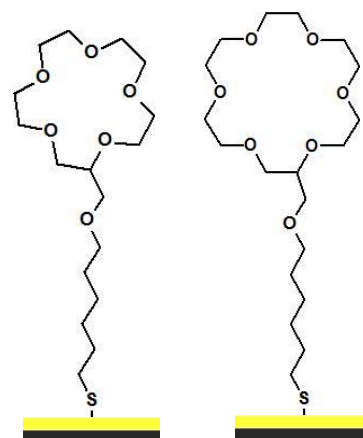
Structure of metal ion-crown ether complexes at the organic/water interface
investigated by SEIRA spectroscopy and electrochemical measurement

(Hiroshima Univ¹, Institute for Molecular Science²)

Honda Takumi¹, Furutani Yuji², Hino Takeharu¹, Ebata Takayuki¹, Inokuchi Yoshiya¹

【序】

クラウンエーテル(CE)は溶液中において金属イオンを選択的に包接し錯形成することが知られている。我々は CE の金属イオン包接構造とイオン選択性の関連性を分光学的知見から明らかにすることを目的とし、表面増強赤外吸収スペクトル(SEIRA)を用いてそれらを明らかにしてきた。[1] 本研究では、CE のチオール誘導体を金薄膜上に化学吸着させサイクリックボルタンメトリー(CV)測定により金薄膜上に存在する CE の分子数や密度を求めた。さらに 15-Crown-5-アルカリ金属イオン錯体(15C5-M⁺)に対して SEIRA スペクトルの測定を行い、得られたスペクトルから金薄膜上における 15C5-M⁺ 錯体の構造を推定した。また、これを金薄膜上に吸着させていない 15C5-M⁺ の SEIRA スペクトルと比較することで、その構造の妥当性を検討した。



(a) 15C5-C₁OC₆ (b) 18C6-C₁OC₆

図1 CE 修飾金薄膜

【実験】

SEIRA 測定および CV 測定に用いた金薄膜(7 nm)は、抵抗加熱による真空蒸着により製膜した。CV 測定用のサンプルは ITO 上に金薄膜を製膜し、SEIRA 測定用ではシリコン製の ATR プリズム上に製膜した。次に、製膜した金薄膜に CE のチオール化合物の DMSO 溶液を添加することで金薄膜上に CE の層を形成した。この試料について CV 測定を行い、金薄膜上の CE の密度を求めた。また SEIRA の実験では、アルカリ金属塩の水溶液を CE 修飾した金薄膜上に添加して 15C5-M⁺ 錯体を形成させ、SEIRA スペクトルを測定した。このスペクトルと純水を添加したときのスペクトルの差し引きを行い、15C5-M⁺錯体の形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を差スペクトルとして得た。

【結果】

18-Crown-6(18C6)で修飾した金薄膜で CV 測定を行った。得たボルタグラムには金薄膜と結合しているチオール由来の不可逆な還元のパークが観測された。またこのパークの面積から移動した電子数を求め吸着していた分子の密度を求めた。求めた密度は $1.4 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ と算出され、これは分子が約 10 nm おきに吸着していることに対応している。分子の大きさを考慮すると、この密度は非常に希薄であると考えられ、現在結果の再現性を確認する実験を行っている。

図 2 に Na^+ , Rb^+ イオンと $15\text{C}5$ の錯形成前後の差スペクトルを示す。1100 cm^{-1} 付近に $15\text{C}5$ の CO 伸縮振動のピークが現れているが、 Na^+ では上向きに強く観測され、 Rb^+ では下向きに強く観測されている。上向きに強いピークは錯形成後の吸収強度が大きいことを示しており、下向きに強いのは錯形成後に吸収強度が減少していることを示している。このような金属イオンによるピークの形状の違いは、金薄膜上における $15\text{C}5\text{-M}^+$ の配向の違いによるものと推測した。SEIRA の測定では、 $d\mu/dQ$ の向きが金薄膜表面に対して垂直となっているものが、選択的に増強されるという表面選択律が存在する。[2] また本研究に用いた分子の CO 伸縮振動の $d\mu/dQ$ は、ほとんど $15\text{C}5$ のキャビティ面と平行になっている(図 3)。これらのことから下向きに強度が大きく出ている Rb^+ イオン包接錯体は、錯形成することで $15\text{C}5$ の部分が金薄膜に対して平行な構造になっていると推測できる。この推測を実証するために、金薄膜に $15\text{C}5$ を化学吸着させていない状態で同様に $15\text{C}5\text{-M}^+$ の錯形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を調べた(図 4)。金薄膜に化学吸着していないために、膜上における配向の制限がなくなり、吸着させている時のようなピークの形状の違いが金属イオンごとに現れず、すべて微分形のピークを与えた。この結果からも金薄膜上における $15\text{C}5$ 部分の配向の違いによりピークの形状に差が現れたと考えることができる。[3]

【参考文献】

- [1] Yoshiya Inokuchi, Takahiro Mizuuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo, Yuji Furutani, *Chem. Phy. Lett.* 592 (2014) 90-95
 [2] Masatoshi Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2861-2880 (1997)
 [3] Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo and Yuji Furutani, *New J. Chem.*, (2015), 39, 8673-8680

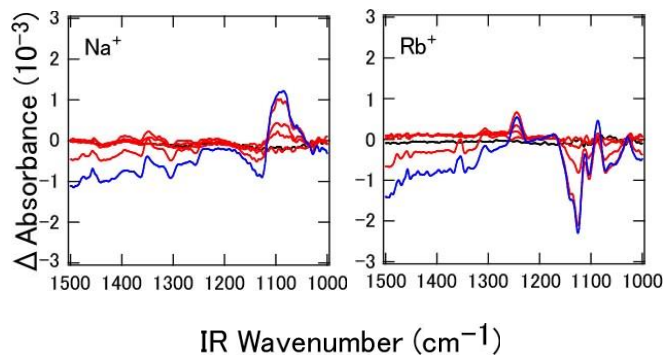


図 2 修飾金薄膜を用いた SEIRA スペクトル

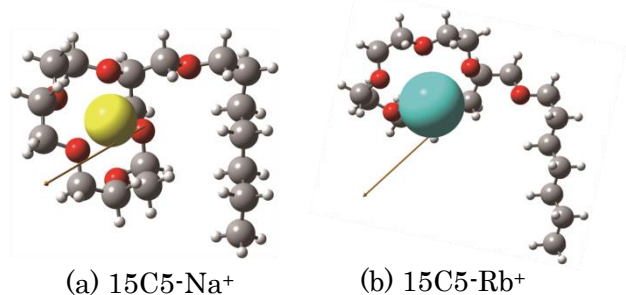


図 3 $15\text{C}5\text{-M}^+$ 錯体の構造と

CO 伸縮振動の $d\mu/dQ$ の向き

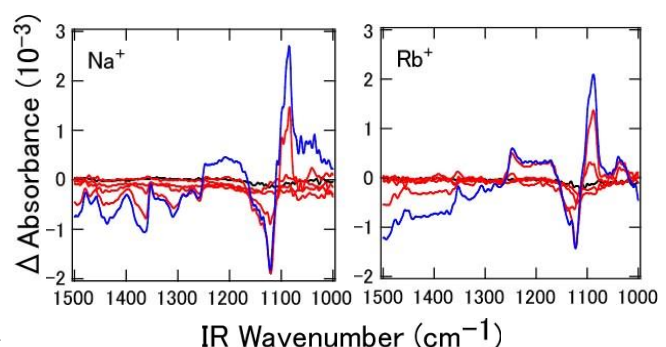


図 4 化学吸着せずに測定した SEIRA スペクトル