

P8 Oxyethylene ユニットを有するチオール誘導体自己組織化単分子膜の形成における金属イオンの効果

(京大院工) ○あらかわたけお荒川建夫・にし なおや西直哉・やまもとまさひろ山本雅博・かきうち たかし垣内隆

【緒言】 Oxyethyleneユニットを有するPEG(Poly ethylene glycol)は水などプロトン性溶媒下において水分子が酸素原子に配位することにより、直径 0.7 nm程度のヘリカル構造をとることが知られている。Na⁺, Ca²⁺, K⁺などの金属イオンも酸素原子への配位による錯形成が起こることが知られている。PEGを末端にもつチオール誘導体による自己組織化単分子膜(SAM)においてもその表面で金属イオンの取り込みが起こりうると考えられる。本研究では種々の金属イオンを用いて、PEGヘリカル構造への金属イオンの導入を試みた。

【実験】 マイカ上に金を真空蒸着し主にAu(111)を有する金基板を作製した。Oxyethyleneユニットを有するチオール誘導体にはSH-(CH₂)₁₁-(OCH₂CH₂)₆OCH₂-COOH (以降PEG6COOHと称する)を用いた。SAMの形成は 500 μMまたは1 mMのチオールを含むEtOH溶液に金基板を浸漬して行った。SAMへの金属イオン導入はNaCl, CaCl₂を 100 mM含むEtOH溶液, またはKClを 100 mM水溶液にSAMを浸漬させることで行った。還元的脱離cyclic voltammetry(CV)は参照電極にAg/AgCl KCl飽和電極, 対極にPt線, 作用極にSAM修飾金基板を用い, 0.5 M KOH中で掃引速度 20 mVs⁻¹にて行った。X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)はMgKα線を用いて検出角 45 °で測定した。

【結果】 PEG6COOH-SAMの還元的脱離CVを行った。還元脱離ピークE_pの電位は-1.02 V程度であった。メチレン鎖長が 13 のアルカンチオールではE_p は-1.10 V程度になることが報告されており、これに近い値となる事が解った。還元脱離ピークの面積は95 μC/cm²であった。一般に直鎖アルカンチオール類で 110 μC/cm²程度の値であるのでPEG6COOH-SAMは(√3×√3)R30°構造に近い表面密度で吸着していると考えられる。

金属イオンを導入したSAMのXPS測定を行った。CaCl₂, NaClでは金属カチオンのピークと塩化物イオンに由来するピークが現れた。KClではピークは見られなかった。しかし、本実験で使用したPEGは末端にカルボキシル基を持つため、解離したカルボキシル基にイオンが吸着した可能性がある。またEGユニットが6と少ないことから、イオンとの配位結合が起こりにくい可能性がある。今後、より長鎖で末端がメチル基等のPEGを用いて、実験を行う予定である。