

金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属錯体の赤外分光

(広大院・理¹, 分子研²)

水内 喬裕¹, 池田 俊明¹, 灰野 岳晴¹, Guo Hao², 木村 哲就², 古谷 祐詞²,
江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹

【序】クラウンエーテルはイオンを選択的に包接するという特徴を有している。本研究では溶液中でのイオン包接錯体の構造を赤外分光で決定し、イオン選択性を分光学的に明らかにすることを目標とする。この実験をクラウンエーテルと金属イオンの混合溶液の直接赤外吸収で行うと、周りに存在する溶媒の強い吸収によってイオン包接錯体の吸収を検出することが困難である。また、一般にクラウンエーテルは有機溶媒に、金属イオンは水に易溶であり、共通の溶媒を使用することが難しい。そこで本実験では、まずクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させ、そこに金属イオンを含む溶液を添加してイオン包接錯体を固定し、この錯体の赤外スペクトルを全反射型赤外分光(ATR法)により測定した。本研究の利点はクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着により固定しているため、クラウンエーテルが金薄膜上から外れることなく金属イオンの注入-洗浄を繰り返しながら、赤外スペクトルを測定することが可能なことである。また、測定するクラウンエーテルの数を一定に保つことができるので、金属イオンの違いによるスペクトルのわずかな変化を検出することができる。これに加え、金薄膜による吸収増強効果によって金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の赤外スペクトルを効率よく測定することができる。

【実験】今回実験に用いたクラウンエーテル化合物の合成スキームを図1に示す。まず塩化メチル中で、分子1(4'-benzoamino-18-crown-6)に分子2(Boc-β-Ala-OH)を加え分子3を合成した。分子3にTFA(trifluoro acetic acid)を加え脱保護することで分子4を合成した。

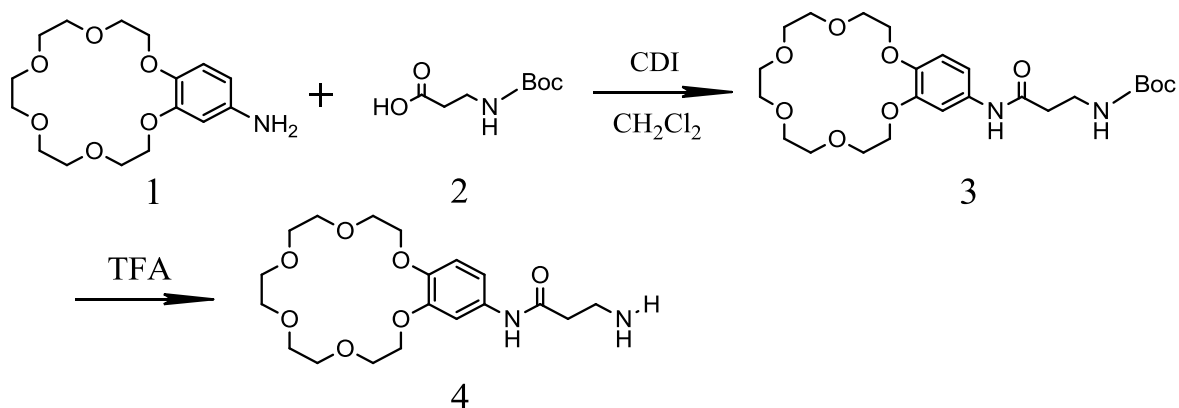


図1 クラウンエーテル化合物の合成スキーム

図 2 に金薄膜の化学修飾のプロセスを示す。まず、真空蒸着装置を用いてシリコン基板上に 7~10 nm の金薄膜を形成し、その金薄膜上に DTSP (3,3'-dithiodipropionic acid di(N-succinimidyl ester)) を添加して TSP を化学吸着させた。図 1 で合成した分子 4 をアルカリ条件下で反応させ、クラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させた。これに金属塩溶液を添加することでクラウンエーテルに金属イオンを包接させた。シリコン基板側から赤外光を導入し、ATR 法で金薄膜上のイオン包接錯体の赤外スペクトルを得た。クラウンエーテルが金属イオンを包接する前をバックグラウンドとし、金属イオンを包接した後との差スペクトルを測定した。

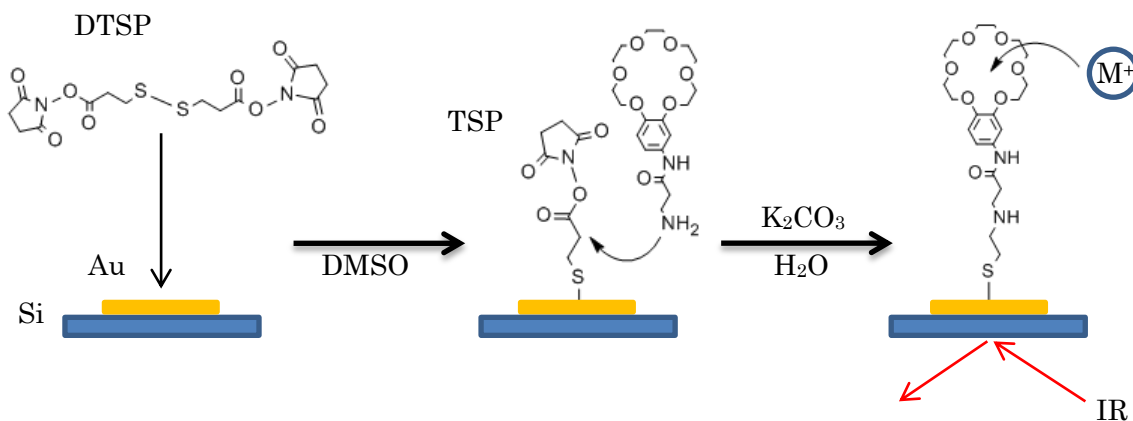


図 2 クラウンエーテルで化学修飾した金薄膜の作成法

【結果・考察】

図 3 にクラウンエーテル-金属イオン包接錯体の赤外スペクトルの測定結果を示す。この測定ではアルカリ金属の塩化物の水溶液を用いた。これらのスペクトルは、金属イオン包接前後での差スペクトルである。吸光度の変化はわずか 0.001 程度であるが、非常に高い S/N 比で差が観測されているのがわかる。また、金属イオンが異なることによってスペクトルの強度やバンド位置が異なっている。これらのスペクトル変化は金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造が異なることに由来すると考えられる。現在、量子化学計算により、このスペクトルの帰属および包接錯体の構造決定を試みている。

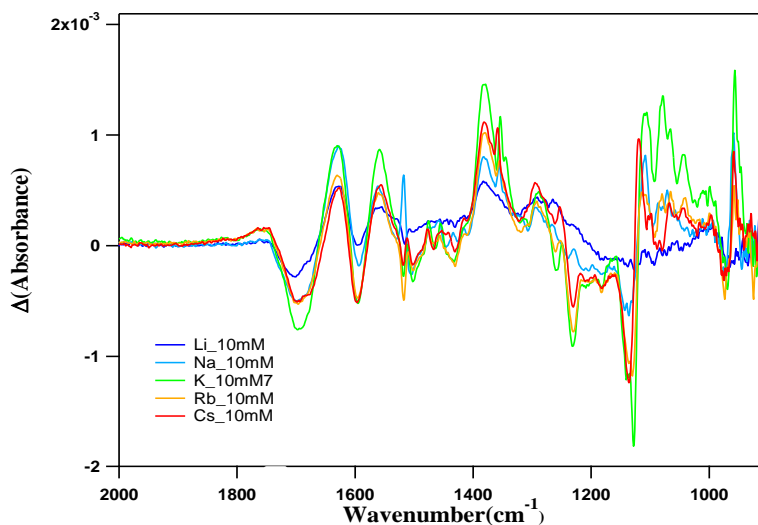


図 3 クラウンエーテル-金属イオン包接錯体の赤外スペクトル

今後、様々なクラウンエーテル化合物、金属イオン、溶媒などで測定をし、解析を行うことで金薄膜上でのクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造を明らかにし、その情報から溶液中におけるクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造とイオン選択性との関係を明らかにしていく予定である。