

有機単分子膜表面への 遷移金属-アニリンクラスターの固定化と水素吸着反応性

(¹慶大理工, ²JST-ERATO) ○堀内一樹,¹ 敷島真也,¹ 野口裕司,¹ 長岡修平,¹ 中嶋敦^{1,2}

【序】 遷移金属原子と π 共役有機分子からなる有機金属錯体は、中心金属原子の d 電子に由来する磁気特性や光学特性、さらには触媒作用や吸着反応性といった化学的特性を、中心金属原子の電子構造を有機配位子の相互作用を用いて制御することができるため、機能デザインできる物質系として大変魅力的である。事実、気相中で合成された遷移金属-ベンゼン多層サンドイッチクラスターは、その低次元構造に由来する光学応答・磁気特性を示すとともに、近年、理論化学計算の分野において中心遷移金属の有する新奇な化学的特性が大きな注目を集めている[1]。本研究では、気相合成した遷移金属- π 共役有機分子の有機金属錯体を有機単分子膜上に単離・担持させ、有機金属錯体の有する水素吸着形態を表面科学的手法により解明することを目的としている。

【実験】 有機単分子膜表面上に気相合成した有機金属錯体を強固に担持するため、有機単分子膜は末端（表面）をカルボキシ基によって化学修飾し、さらに錯体の配位子にはアミノ基を有するアニリンを用いることで、ソフトランディング時における単分子膜-錯体間反応によって共有結合（アミド結合）の形成を図った。自己組織化単分子膜（SAM）はピラニヤ試薬（ $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ）により表面を化学研磨した Au(111)基板をチオール分子のエタノール溶液（0.5 mM）へ 20 時間浸漬させ、カルボキシ末端（COOH-SAM）ならびにメチル基末端（CH-SAM）の単分子膜をそれぞれ作成した。チタン-アニリン錯体： $\text{Ti}_n(\text{aniline})_m$ 正イオンはレーザー蒸発させたチタン原子にアニリン蒸気を気相反応させて合成し、四重極質量選別器によって $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 正イオンのみを質量選別したのちに ~ 20 eV の衝突エネルギーで超高真空中に設置した SAM 基板へ、基板温度 200-260 K でソフトランディングした。 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体と基板との衝突数は、正イオンが基板上で中性化される際のイオン電流値を積算することで見積もった。SAM 基板上での $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の幾何構造ならびに水素吸着反応性は赤外反射吸収分光法（IRAS）ならびに昇温脱離法（TPD）により検証した。

【結果と考察】 図 1 に CH-SAM 基板ならびに COOH-SAM 基板へ $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体をソフトランディングした際の IRAS スペクトルを示す。両 SAM 基板において、 $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に錯体のアニリン配位子の CH 変角振動に由来する 2 本のピークが観測された。 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の幾何構造としては、チタン原子がアニリン分子の π 電子雲に配位したハーフサンドイッチ型とアミノ基の非共有電子対に配位した N 原子配位型の二通りが考えられる。アミノ基とチタン原子が強く相互作用した場合は、NH 非対称変

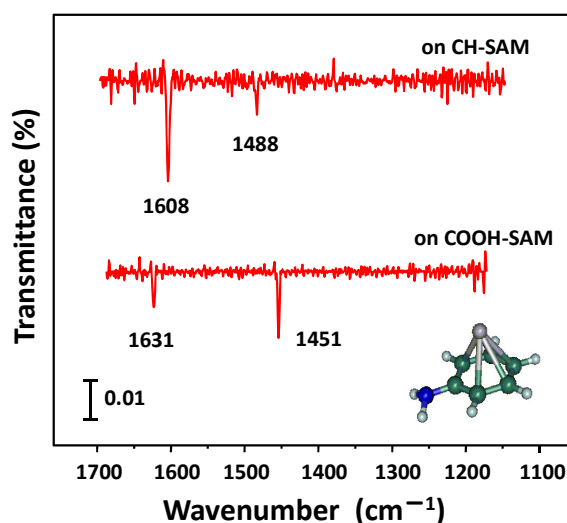


図1 SAM基板にソフトランディングした $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体のIRASスペクトル

角に由来する振動吸収が 1200 cm^{-1} 付近強く観測されるが、本実験では NH 由来のピークは検出されていないことから、チタン原子が π 電子雲に配位したハーフサンドイッチ型の幾何構造を形成していると考えられる。また、CH-SAM と COOH-SAM 基板における $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の振動数の変化は、SAM 基板上における錯体の担持形態の違いに由来すると考えられる。昇温脱離スペクトルの測定から $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ は、CH-SAM 基板では主に SAM 内部に捕捉され、一方 COOH-SAM 基板では、ランディング時に SAM と錯体とが反応して、基板表面にアミド結合を介して固定されていることがわかった。

CH-および COOH-SAM 基板にソフトランディングした $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に対して水素分子 (分圧: 5×10^{-7} Torr) を暴露させた際の IRAS スペクトルを図 2 に示した。基板温度は 200 K に保ち、赤外スペクトル測定では、 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体ランディング直後の SAM 基板のスペクトルを基準に用いて差し引くことによって、水素分子吸着にともなう振動スペクトルの変化を抽出した。水素分子吸着後、錯体を担持した両基板において

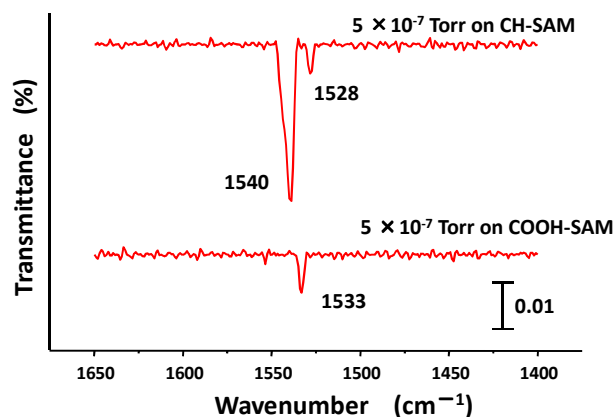


図2 水素分子蒸着後の $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ /SAM表面のIRASスペクトル

1500–1550 cm^{-1} の領域に IR ピークが検出された。密度汎関数法 (B3LYP/TZVP,6-311+G**) による基準振動解析から、これらの IR ピークは $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に解離吸着した水素分子の Ti-H 伸縮振動に由来すると同定され、SAM 基板に固定された $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体が低温域 (200 K) にも関わらず水素を解離吸着させる高い反応性を有することがわかった。

CH-SAM にソフトランディング単離された $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体 (気相孤立系と類似) では、水素蒸着後に 2 つのピーク ($1540, 1528\text{ cm}^{-1}$) が観測されているのに対し、COOH-SAM 表面に共有結合 (アミド結合) した $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体ではピークは 1 つのみ (1533 cm^{-1}) が観測され、両者はピーク数とともに波数も異なっている。水素分子の吸着反応性は $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体の Ti 原子の電子状態に強く依存すると考えられることから、この結果は COOH-SAM と錯体間のアミド結合が Ti 原子の電子状態を変化させていることを示している。

一方、昇温脱離法によって水素吸着後の錯体の挙動を測定すると、 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に吸着した水素は 400 K に至るまで基板表面から脱離しなかった。本実験では SAM を形成するチオール分子は 400 K 以下にて金表面から脱離することから、この結果は $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 錯体に解離吸着した水素分子は、錯体の Ti 原子に強固に化学結合していることを示しており、S-Au 結合 ($\sim 1.3\text{ eV}$) よりも大きな脱離の活性化エネルギーを有していることがわかる。本研究から、ハーフサンドイッチ型 $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ 有機金属錯体は、CH-SAM ならびに COOH-SAM 基板上に異なる担持状態で捕捉され、それぞれ水素吸着反応性を有することが見出された。また、遷移金属の固体表面や化合物へ水素分子の解離吸着させる際には、主に高温 (300–600 K) もしくは高压 (<60 atm) 条件が必要であるが[2]、この $\text{Ti}_1(\text{aniline})_1$ は 200 K の低温においても水素分子に対して解離吸着反応性を示すことが明らかとなった。

[1] A.K. Kandalam, B. Kiran, and P. Jena, *J Phys Chem. C* **112**, 6181 (2008).

[2] A.W.C. van der Berg, C.O. Areal, *Chem. Comm.* **6**, 668 (2008).