

MALDI-TOF 質量分析法を利用した 2 成分混合自己組織化単分子膜の混成評価

(広島大院・理) ○宮武建次、和田真一、梶川隼平、平谷篤也

Characterization of binary-mixed self-assembled monolayers by using
MALDI-TOF mass spectrometry

(Hiroshima Univ.) ○Kenji Miyatake, Shin-ichi Wada, Junpei Kajikawa, Atsunari Hiraya

【序】金基板をチオール分子の溶液に浸すことでよく配向した膜が形成され、これを自己組織化単分子膜(SAM)という。SAM は分子エレクトロニクスや生体センサーなどへ利用する研究がすすめられており、複数種の分子からなる混合 SAM はその組み合わせの豊富さから更なる応用が期待される。しかしながら使用する SAM 構成分子の鎖長や末端官能基によって SAM 形成のしやすさが異なるため、複数種類の分子を使用する混合 SAM ではその形成条件はより複雑になる。Fig.1 に、2 成分混合 SAM における極端に異なる混成度合の模式例を示す。ランダムな吸着によって形成された SAM は(b)に示すような 2 成分がよく混合した高混合 SAM を形成することになるが、同種分子間の相互作用が強い系では(a)に示すような島状構造をもつ低混合 SAM が形成されることになる。このような混成度合の制御は形成過程の複雑さのため未だ困難であることから、混合 SAM の利用や研究にあたっては評価が必要となる。我々は、混合 SAM から脱離したヘテロダイマーとホモダイマーの収量比がその混成度合を反映していることに着目し、ダイマーの脱離収量比から混成度合を評価することを試みた。混合 SAM 構成分子をダイマーとして脱離イオン化させるため、ソフトなイオン化法として知られるマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法を採用し、脱離したイオン種は飛行時間型質量分析(TOF-MS)によって観測した。

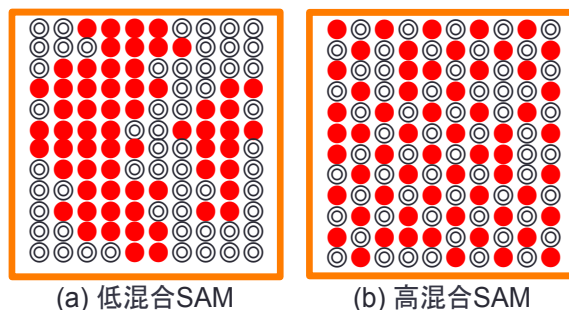


Fig.1 混成度合が異なる混合 SAM の模式図。●と○は SAM を形成している分子の種類を表している。

【実験】SAM 構成分子は carboxy-EG6-undecanethiol (EG6A, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OCH}_2\text{COOH}$) と (11-mercaptoundecyl)tetra(ethylene glycol) (EG4OH, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$) を用いた。各 SAM 構成分子の濃度 $0.5\mu\text{mol/l}$ をモル比 1:1 で混合し、溶液を調製した。MALDI 法のマトリックスには α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) を用いた。CHCA は約 10mg/ml の THF 溶液に調製し、混合 SAM 上に $1\mu\text{l}$ だけ滴下して測定試料とした。測定は広島大学自然科学研究支援開発センターの MALDI-TOF MS 装置 (AXIMA-CFR plus) を用いて行った (波長 337nm)。

【結果と考察】CHCA を滴下した混合 SAM と CHCA のみのスペクトルを Fig.2 に示す。CHCA のスペクトルは SAM 構成分子由来の信号を判別するために並べて表記しており、この 2 つのスペクトルで異なる信号が、SAM 構成分子由来である。矢印はマトリックスや SAM 構成分子がフラグメントなくモノマーやダイマーで脱離したときに現れる位置を指示している。スペクトルに違いが見られるのはダイマーの位置以上の質量が主であるから、これらは 2 つのチオール分子に更にフラグメントイオンが付加された信号であると考えられる。Fig.3 は同じスペクトルをこの領域で拡大したもので、矢印が混合 SAM の場合にのみ現れるまたは相対強度が増大するピークを示している。これらを帰属し、ホモダイマー(*)とヘテロダイマー(#)で区別した。

ヘテロダイマーとホモダイマーの相対強度比は、信号強度をダイマーの種類ごとに和をとって、(ヘテロダイマー) : (ホモダイマー) = 40:60 である。しかしながら、混合 SAM の混成度合は吸着した EG4OH と EG6A の吸着量比にも依存するため、このダイマー強度比だけでは評価ができない。ダイマーの形成のしやすさが SAM 構成分子の種類によって変わらないという前提であれば、ダイマーの信号を全て加味することで、吸着量比は(EG4OH) : (EG6A) = (EG4OH のホモダイマー)

×2+(ヘテロダイマー) : (EG6A のホモダイマー)×2+(ヘテロダイマー) と見積もることができ、(EG4OH) : (EG6A) = 37:63 であった。この吸着量比は混合 SAM を形成するとき用いた溶液のモル比 1:1 と異なっている。これは、吸着のしやすさが分子長に依存していることを示している。

次に混成度合の基準として高混合 SAM(Fig.1(b))のダイマー強度比を計算で求め、これを実験でのダイマー強度比と比較し、混成度合を評価した。高混合 SAM はチオール分子の種類やサイトに依存することなく非選択的に吸着する場合と同じであるから、吸着量比を用いて確率的にダイマー強度比を計算することができる。具体的には、高混合 SAM からのダイマー強度比は EG4OH と EG6A の吸着量比が S:(1-S)であるときに抽出した、隣り合った 2 分子がヘテロかホモかで求めることができ、(ヘテロダイマー) : (EG4OH のホモダイマー)+(EG6A のホモダイマー) = $2S(1-S):S^2+(1-S)^2$ と求められる。よって吸着量比 37:63 のとき高混合 SAM であれば、(ヘテロダイマー) : (ホモダイマー) = 47:53 である。実験でのダイマー強度比が 40:60 と計算値に近い比率であることから、今回測定した試料ではよく混合された SAM が形成されていたと評価することができる。

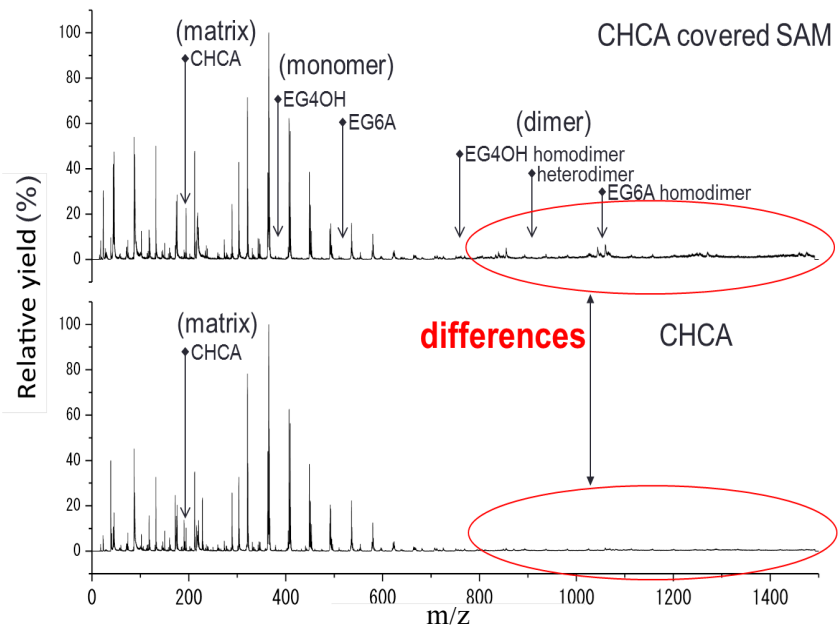


Fig.2 上が CHCA を滴下した SAM の質量スペクトルで、下が CHCA のみの質量スペクトル。上だけに現れるまたは相対強度が増大している信号が SAM 由来の信号である。とくに m/z の高い領域においてスペクトルの違いが見られる。

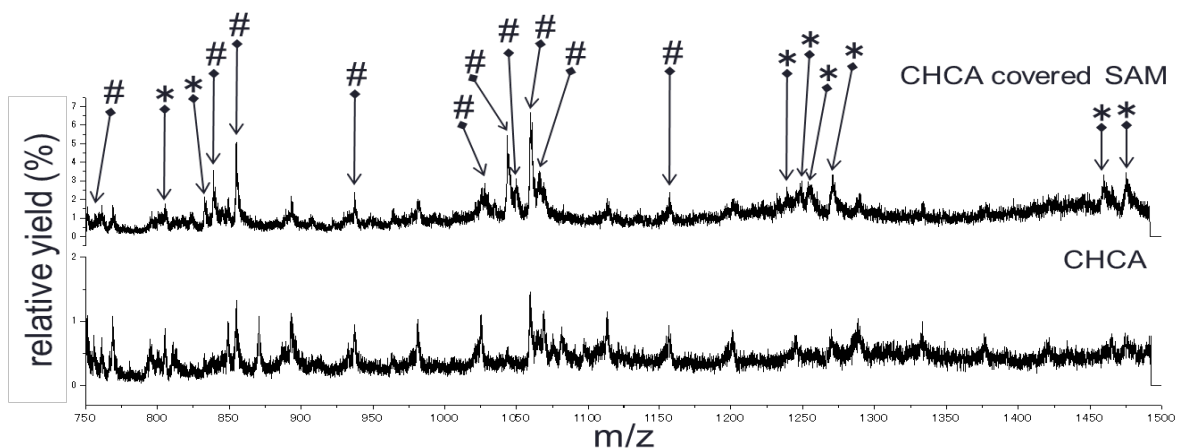


Fig.3 CHCA を滴下した SAM と CHCA の間で違いが見られた m/z=750~1500 の範囲の MALDI-TOF 質量スペクトル。*がホモダイマー、#がヘテロダイマー由来の信号を表している。