

メチルエステル化合物の内殻励起によるイオン脱離反応の形態依存性の研究

(広大院理) 木崎 寛之, 松本 吉弘, 伴 英軌, 森下 健太, 和田 真一, 田中 健一郎

【序】内殻励起においては、その局在性や原子選択性のために励起原子近傍で化学結合開裂を引き起こすことが可能である。近年、メチルエステルで修飾した自己組織化単分子膜(MHDA-SAM, Au-S(CH₂)₁₅COOCH₃)において、高い脱離効率でサイト選択的なイオン脱離反応が得られた。この結果から、励起エネルギーを選ぶことで、メチルエステル部の O-CH₃、C-OCH₃ 結合が選択的に切断されることが明かになった。ところが、メチルエステル基を含んだポリマーである PMMA (-[CH₂C(CH₃)COOCH₃]_n-)では、MHDA よりも選択性が低下し、PMMA のモノマーユニットであるメチルイソブチレート((CH₃)₂CHCOOCH₃)の凝縮系では、全く選択的な反応は起こらなかった[1]。これらの結果は、サイト選択的な反応は反応部位の環境によって大きく影響を受けることを示唆している。選択的な反応がどのような条件で達成されるのかを解明することは、結合切断を自由に制御することにおいて大変重要な研究課題である。本研究では、表面に対する分子の形態を変化させることで、サイト選択的なイオン脱離反応の key 構造となるメチルエステル部の環境を変化させる。そのために、MHDA-SAM のメチレン鎖を短くしたサンプルであるメチルメルカプトアセテート(MA)の単分子膜を用いて金属表面が与える効果について調べた。

【実験】

実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の PF、BL-7A を用いて行った。シングルバンチモードで得られる長い周期のパルス放射光と飛行時間型質量分析器(TOF-MS)を用いて、脱離イオンを検出した。MHDA と MA の 1mM のエタノール溶液にシリコン上に Ag を蒸着させた基板を 72 時間浸すことで単分子膜を得た。

【結果と考察】

Fig. 1 には、MHDA と MA の全イオン収量スペクトル(TIY)を示す。炭素、酸素内殻励起領域の両領域において、MHDA-SAM に対して、MA は低いイオン脱離量を示している。MHDA-SAM においては、C1s、O1s $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 、O1s $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ で、顕著なイオン収量の増大が見られる。MA では、それと比較して、弱いピークを形成していることがわかる。C1s $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ では 5 倍、O1s $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 、 $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ では、それぞれ、5 倍、7 倍の強度比を示した。Fig. 2 は、C1s $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ のエネルギーにおいて、TOF-MS によって識別されたイオン種の質量スペクトルを示す。H⁺の他に CH_n⁺ (n:1-3)、OCH⁺イオンが観測されている。H⁺イオンに対する CH_n⁺イオンの強度の割合に変化が見られる。MHDA-SAM では、イオン強度比が、H⁺ : CH₃⁺ = 7 : 3 であるのに対して、MA では、30 : 1 まで変化した。このようにし

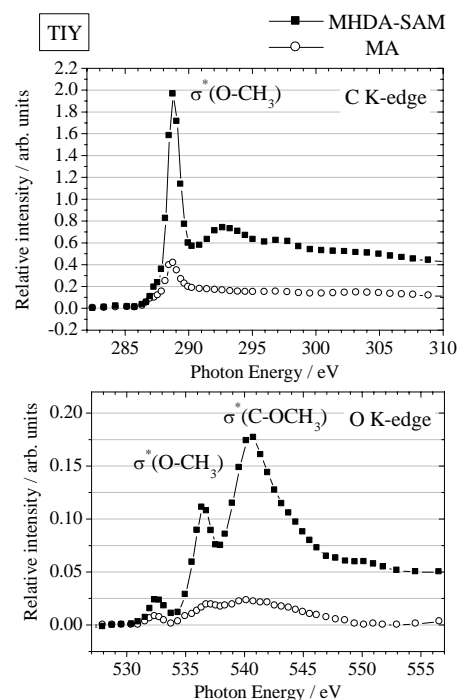


Fig.1 MA と MHDA-SAM/Ag の炭素、酸素内殻励起領域の TIY スペクトル

て得られたイオン収量を各エネルギーに対してプロットし、PIY スペクトルとする。Fig.3 には、代表的なイオンの PIY スペクトルを示した。各 PIY スペクトルは、形状の比較ができるように規格化を行っている。CH₃⁺ は pre-edge と edge-jump を、OCH⁺は pre-edge と * $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ を各試料に対して合わせた。MHDA on Ag では、CH₃⁺イオンの C1s,O1s * $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ と OCH⁺イオンの O1s * $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ において、顕著なイオン収量の増大が見られる。C1s,O1s(OCH₃) * $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ の励起に対して、O-CH₃ 結合が切断、O1s(OCH₃) * $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ に対して C-COCH₃ 結合が切断されたことから、サイト選択的な結合切断が生じたといえる。一方、MA on Ag においては、極端な収量の減少はあるものの CH₃⁺イオンの C1s,O1s * $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ で、確かなイオン収量の増大が確認できる。そのため、MA on Ag においても、メチレン鎖の長さに関係なくサイト選択的な結合切断が生じたといえる。ところが、OCH⁺イオンに注目すると O1s(OCH₃) * $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ において、イオン量の増大は観測されない。MHDA-SAM と同じメチルエステル官能基を持つ MA において、* $\sigma^*(\text{C-OCH}_3)$ では、選択的な反応が消失している。CH_n⁺の選択的な反応は現れ、OCH⁺の選択的な反応が消失することは、分子の形態依存性を見る上で、非常に興味深い結果である。

Fig.1 において観測されたイオン脱離量の減少は、MHDA-SAM と MA の形態の違いを反映していると考えられる。MHDA においては、長いメチレン鎖の分子間相互作用によって、高い配向性の単分子膜(膜厚: ~20 Å)が形成されるが、MA の場合はメチレン鎖が一つのため、硫黄と金属との結合とカルボニル基と金属表面とが相互作用を持った形での膜が形成されている(~数 Å)と報告されている。このことから、MA on Ag では、非常に表面に近いために、脱離イオンの再中性化の影響を大きく受けると考えられる。そのため、脱離イオン量は少なくなり、質量の重いイオンほどその影響を受けやすいために、Fig.2 のフラグメントパターンが変化したといえる。Fig.3 において観測されたサイト選択的な反応の消失については、分子の吸着構造や分子の結合軸の向きによるイオンの脱離方向、基板表面との相互作用による試料の電子状態の変化等から考察を行う。

[1]S. Wada *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S1629.

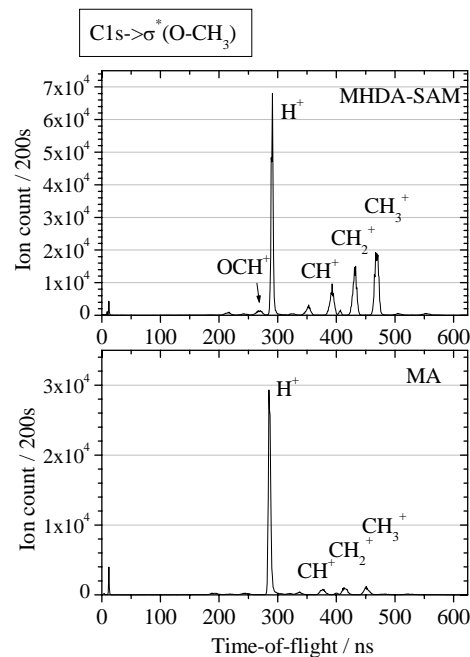


Fig.2 MA と MHDA-SAM/Ag の C1s

* $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ での TOF スペクトル

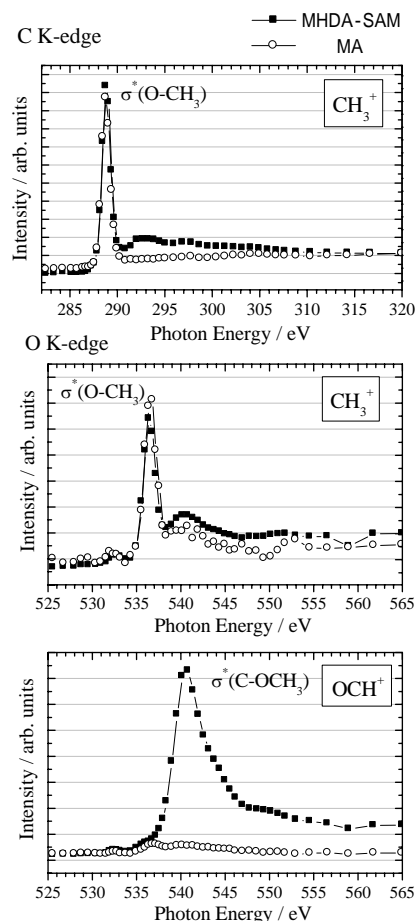


Fig.3 MA/Ag と MHDA-SAM/Ag の代表的な PIY スペクトル。炭素内殻領域では CH₃⁺、酸素内殻励起領域では、CH₃⁺、OCH⁺のイオンについて示す。