

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：16201

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681016

研究課題名(和文) イオンペア超分子構造の2次元化とその機能発掘

研究課題名(英文) Construction and STM Investigation of 2D self-assembled structures of ionized heptazine derivatives

研究代表者

上村 忍 (UEMURA, Shinobu)

香川大学・工学部・講師

研究者番号：60423498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円、(間接経費) 6,180,000円

研究成果の概要(和文)：イオン性の相互作用を利用した2次元自己組織化構造構築の可能性を見出すために、イオン化可能なヘプタジン環誘導体の水溶液 電極界面挙動評価を実施し、2次元自己組織化する条件を見出した。特にメレムにおいてはモノカチオンであってもハニカムネットワーク構造を構築可能であることを見出した。さらにシアメルル酸はトリアニオンの状態であっても金電極に強く吸着し、ランダム構造であるものの電気化学的には構造変化は全く見られず、修飾電極としての応用の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Heptazine derivatives are candidates as building blocks for functional nano-architectures, because of the monomers of graphitic carbon nitrides as metal-free photocatalysts. In this research, we found the ordered self-assembled structures of melem monocation at the aqueous solution/Au(111) interface. In addition, the adsorbed structures of cyamerulate anions were formed at the aqueous solution/Au(111) interface, and EC-STM revealed that the structures were stable under the electrochemical potential control.

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：表面・界面ナノ構造

キーワード：2次元自己組織化 ヘプタジン誘導体 走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 2次元自己組織化構造体

様々な次元の分子集合体の構築及び制御は、形状の美しさのみならず、生体に代表されるような機能においても注目を集める研究領域の一つである。中でも、2次元の自己組織化構造体は、原子解像度を有する走査型トンネル顕微鏡 (STM) により視覚化されており、ハニカムネットワークなど多様な構造が数多く報告されている。特に、空孔を有する多孔性構造は、可逆的な分子間相互作用で構築されているため、濃度・溶媒・基板・温度などの熱力学的な制御により、構造を作り分けられることも近年多く報告されている。代表者らはこれまでに濃度により構造変化が起こることを報告している (Uemura et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7825)。多孔性このような環境応答性構造体の創製は、機能のスイッチング、機能に必要な構造の構築、自己修復能など、ナノ材料としての応用が期待される。しかしながら、そのような構造構築のための相互作用は水素結合や van der Waals 力が中心である。生体においては、水素結合やイオン結合などを複合的に利用することで、多様な機能を生み出す構造体を構築していることから、構造体に機能を生み出すためには、様々な相互作用を複合的に利用する必要性がある。

(2) 窒化炭素系分子

近年、可視光応答性メタルフリー光触媒能が報告されたグラファイト型窒化炭素は、ヘプタジン環が連結した高分子構造体であるといわれている。ヘプタジン環はトリアジン環が縮合した構造であり、窒化炭素のモノマーといわれるメラミンはメラミンの高温での縮合により合成される。メラミンの類似構造を有するメラミンは分子の構造対称性、末端アミノ基を有していることから、超分子ビルディングブロックとしての可能性を有している。しかしながら、メラミンなどのヘプタジン環誘導体は合成過程、低い溶解性などから、それら誘導体の合成、結晶構造以外ほとんど研究展開されていない状態であった (Kroke & Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493)。

一方、メラミンは超分子ビルディングブロックとして多用されるだけでなく、リン酸などのオキソアニオンとのイオンペア形成能なども報告されている。このことから、ヘプタジン環誘導体もメラミン以上の機能が期待される。

2. 研究の目的

均一性の高い、低欠陥なナノ構造の構築には、相互作用の可逆性がカギとなる。さらに相互作用の複合的な利用を考えた場合、従来水素結合を中心に構築されている2次元自己組織化においては、イオン性の結合は応用しやすい相互作用である。

一方、光触媒能を有するグラファイト型窒化炭素は2次元シート構造といわれているものの、不溶性のため実際の構造は不明であり、光触媒能を発現する部位も不明瞭である。このグラファイト型窒化炭素の構造及び光触媒の解明をするためには、ボトムアップアプローチによる構造制御は必要不可欠である。

以上のことから、本研究課題では、グラファイト型窒化炭素のモノマーであるヘプタジン環誘導体を用い、ヘプタジン環類のイオン化と2次元自己組織化挙動の理解を第一目標とした。さらに、その自己組織化挙動から、メラミン及びその対アニオンとなりうるヘプタジン環誘導体との組み合わせにより、イオンペアでの2次元自己組織化構造の創製を目指した。それと並行し、グラファイト型窒化炭素の光触媒能に必要な要素を理解するため、メラミン、メラミンオリゴマーの2次元構造の電気化学的挙動を探索し、グラファイト型窒化炭素類似構造の機能評価を目指した。

3. 研究の方法

アミノ基を有するメラミンは高エネルギー加速器研究機構の小松民邦博士より提供いただいた。ヘプタジン環に水酸基を有するシアメルル酸は既報にしたがって合成した。メラミン、またはジシアノジアミドを550で2時間焼成することでグラファイト型窒化炭素を合成した。そのグラファイト型窒化炭素を水酸化カリウム水溶液にて加熱還流、加水分解させ、シアメルル酸カリウムを得た。この後、HClで中和することによりシアメルル酸を得たが、シアメルル酸は著しく溶解度が低かったため、実際の測定においてはシアメルル酸カリウムを利用した。

上記合成したヘプタジン環誘導体は水溶液中に可溶であること、イオンペア形成においてイオン化させる必要があること、グラファイト型窒化炭素の光触媒能を意識した場合、電気化学的評価が欠かせないことから、電気化学STMで界面での自己組織化挙動を評価した。電解質水溶液(電解質:過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウム)へヘプタジン環誘導体を溶解させ、各種pHのサンプル溶液を調整した。その後、Au(111)単結晶電極を作用極、白金線を対極、参照極(測定後にSCEで電位補正)を利用し、電解質水溶液中での電気化学STM観察を行った。

4. 研究成果

(1) 各pHでのメラミンの2次元自己組織化とそのSTM観察

メラミンは水溶液中に可溶であり、 $pK_{b1} = 12$ と、水溶液中でイオン化する分子である。そこで、中性メラミンとメラミンモノカチオンとの自己組織化挙動の相違評価をSTM観察で行った。

アルカリ、中性水溶液中において、メラミンは中性状態である。それら溶液 Au(111)電極界面では、濃度に応じて2種の自己組織化構

造が構築可能である。さらにその場での基板電位制御では、上述の2種類以外に新たにファイバー様構造体も構築可能であった。このファイバー様構造体はメレム分子の配向が基板に対して立ち上がっている状態であり、今まで観察された基板に対して寝ている配向とは異なっていることが推測された。電位制御により、通常は構築されない構造体が構築できたことは、電極上での反応制御につながる。

酸性中でもメレムは自己組織化可能であったが、挙動は異なっていた。中性・アルカリ性と同様、メレムカチオンは八ニカムネットワークを構築した。しかしながら、高濃度条件においても、八ニカムネットワーク以外の構造体は構築されず、異なる構造を構築しうる電位制御においても、八ニカムネットワークとランダム吸着以外の構造体は一切観察されなかった(図1)。このことから、空間を有する八ニカムネットワークでは、カチオン化された部位に比較的大きな対アニオン(ClO_4^-)が存在可能だが、それ以外の構造では高密度な構造体であるため静電反発により構築不可能であった、と推測される。 ClO_4^- イオンは吸脱着を繰り返している状態であると推測され STM で検出するまでには至っていない。

以上の結果から、メレムによる水素結合性の自己組織化構造体以外にも、メレムモノカチオン 対アニオン (ClO_4^-)のイオンペアは自己組織化構造を構築可能であることが確認された。本内容の一部はすでに学術雑誌に掲載された(雑誌論文3)。

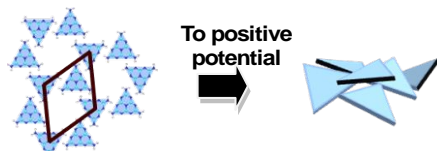
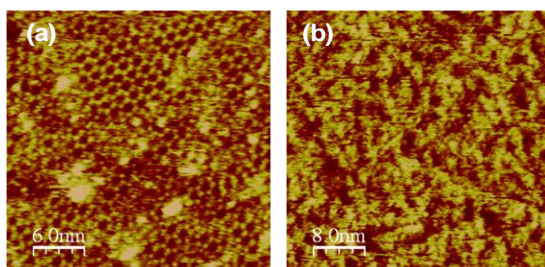


図1. 酸性水溶液—Au(111)界面で構築されたメレムの自己組織化構造の STM 像。(a) $E_s = +130$ mV vs. SCE. (b) $E_s = +470$ mV. 電位制御することにより、イオン化していない状態ではファイバーなど高密度な構造が見えるが、酸性中では静電反発により八ニカム構造以外はランダム吸着しか構築しない。

(2) 各 pH でのシアメルル酸の 2 次元自己組織化とその STM 観察

シアメルル酸は $pK_{a1} = 3$, $pK_{a2} \approx 6.3$, $pK_{a3} \approx 8.7$ と水溶液中ではほぼアニオンの状態で存在しており、特に中性中ではトリアニオンの

分子である。まず水素結合性の自己組織化挙動を Au(111)基板上で調査した。しかしながら、どのような濃度条件、さらには電位変化、各 pH 条件においてもランダムな吸着構造しか確認されなかった(図2(a))。これはシアメルル酸及びシアメルル酸アニオンの金への吸着が極めて強く、基板上で分子間の相互作用が作用せず、ランダムに吸着したと考えられる。

次に、金よりも有機分子の吸着が弱くなるヨウ素修飾 Au(111) (I/Au(111)) 上での自己組織化を調査したところ、中性状態のシアメルル酸は配列することが確認された。この配列構造はメレムとは完全に異なる配列であり、2種類の二量体が軸状に配列した row 構造であった(図2(b))。シアメルル酸はケト エノール異性体が存在しており、ケト体同士、エノール体同士でのみ相補的水素結合が可能であること、それぞれの存在率は 1:1 であることなどから、相分離することなく吸着した結果であると考えられる。

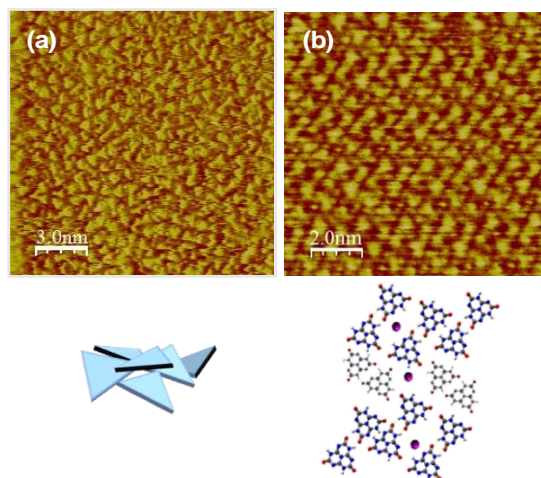


図2. 酸性(0.1 M HClO_4)中における異なる基板上でのシアメルル酸自己組織化構造の STM 像。(a) Au(111). (b) I/Au(111). シアメルル酸はメレムとよく似た分子構造であるが、金属への吸着挙動は異なっており、有機物が比較的低く吸着するヨウ素修飾 Au(111)でのみ配列構造が確認された。

(3) メレム シアメルル酸の混合自己組織化～イオンペア構造体の 2 次元化

双方の分子が比較的高いルイス酸、塩基であることから、各 pH で混合、2次元構造構築の可能性を STM で評価した。その結果、現在のところ、双方が適切に吸着する条件が合わないこと、分子は見えてはいるが、Fig. 2(a)のようなランダム吸着であるため、イオンペアで吸着しているのか判断不可能な状況である。

以上のことから、よく似た分子サイズ・形状であるメレム、シアメルル酸は視覚的に判断することは困難であることが確認された。今後、形状ではなくトンネル電流による詳細な測定での分子同定を行うためには、HOPG など疎水性電極と有機溶媒での低電流測定

や、大幅な条件変化を検討することで必要があり、現在引き続きイオンペア構造体配列条件を探索している。

(4) メレム メラミンの混合自己組織化

グラファイト型窒化炭素はヘプタジン環またはトリアジン環からなる構造といわれており、この構造を志向した2次元構造体の構築は、いまだ明確でないグラファイト型窒化炭素の構造及び触媒機構の解明につながる。そこで、メレム、メラミン混合溶液を利用し、自己組織的な混合構造の作製を試みた。

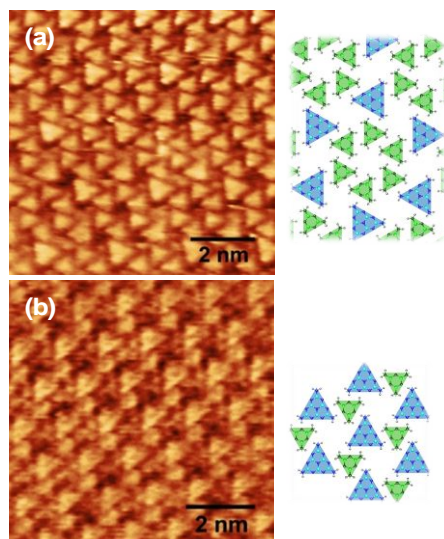


図3. 水溶液(pH ≈ 10) - Au(111)界面での異なる溶液条件でのメレム-メラミン混合自己組織化構造のSTM像。(a) メラミン/メレム(自己組織化構造内) = 3:1。(b) メラミン/メレム(自己組織化構造内) = 1:1。メレムはメラミンよりも低濃度であるため、濃度調整領域が狭いが、少なくとも3つの混合ハニカム構造が構築された。分子サイズが明確に異なることがSTMからもうかがえる

メレムはメラミンよりも溶解度が約1000倍低いいため、メラミン濃度をメレム濃度の200倍以上高くすることで数種のハニカムネットワーク構造を構築することに成功した(Fig. 3)。メレムとメラミンは明確に大きさの異なる三角形のスポットとして区別可能であり、視覚的に混合比率を判断できる。最も低い混合濃度ではメラミン含有率の最も高いハニカムネットワーク(図3(a))、最も高い混合濃度では双方の分子の混合比率が同等である混合ハニカムネットワーク(図3(b))が観察された。この2つに関しては熱力学的に制御されているが、一部のネットワークでは若干異なる挙動が見受けられた。例えば、メラミン濃度を著しく高く、メレム濃度は単独系での観察限界低濃度に設定した場合、図3(a)でみられる双方の濃度が低い場合よりも構造中のメラミン含有率が低くなるという現象である。これは溶液中で凝析のような現象が起こり、溶解度の低いメレムが基板側へ分配され、メレム含有率の高い構造が構築

されたと考えられる。このことから、溶液での現象は固液界面で構築される構造に大きな影響を及ぼすことが確認された。本内容は、学術雑誌に掲載された(雑誌論文2)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

上村 忍, "ヘプタジン環誘導体の固液界面自己組織化挙動", *超分子研究会アニユアルレビュー*, **34**, 8-9 (2014). (査読無)

Shinobu Uemura, Masashi Aono, Kenki Sakata, Tamikuni Komatsu, Masashi Kunitake, "Thermodynamic Control of 2D Bicomponent Porous Networks of Melamine and Melem: Diverse Hydrogen-Bonded Networks", *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24815-24821 (2013). doi: 10.1021/jp406810c (査読有)

Shinobu Uemura, Masashi Aono, Tamikuni Komatsu, Masashi Kunitake, "Two-Dimensional Self-Assembled Structures of Melamine and Melem at the Aqueous Solution-Au(111) Interface", *Langmuir*, **27**, 1336-1340 (2011). (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

上村忍, 中村優祐, 國武雅司, "固液界面におけるシアメルル酸の2次元自己組織化挙動", 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学東山キャンパス. (2014.3.29)

S. Uemura, Y. Nakamura, T. Komatsu, M. Kunitake, "Electrochemical STM investigation of hydrogen bonded self-assembled structure at aqueous solutions/electrode interfaces". 247th ACS National Meeting, Dallas, TX, USA. (発表日 2014.3.17).

上村忍, "固液界面における2次元自己組織化構造の熱力学的制御", 高分子学会九州支部フォーラム 2014 熊本~ポリマーマテリアルの機能化戦略~, 熊本大学. (2014.2.27. 招待講演)

S. Uemura, Y. Nakamura, T. Komatsu, M. Kunitake, "Electrochemical STM Investigation of 2D Bicomponent Honeycomb Structures at Aqueous Solutions/Au(111) Interface", ICFPAM2013, University of Auckland, Auckland, New Zealand. (2013.12.9)

S. Uemura, M. Aono, K. Sakata, T. Komatsu, M. Kunitake, "2D Bicomponent structures composed of Melamine and Melem at the Solution/Solid Interface", IVC-19/ICSS-15 and ICN+T 2013, Paris Palais des Congrès, Paris, France. (2013.9.11)

上村忍, "走査型トンネル顕微鏡で見る固液界面での有機分子の挙動", 第29回若手化学者のための化学道場, KKR ホテル

広島。(2013.8.30.依頼講演)

上村忍, “走査型プローブ顕微鏡による界面における分子挙動の評価”, 第32回無機高分子シンポジウム「分析・解析技術の最前線」, 東京理科大学。(2013.6.14.招待講演)

上村忍, “固液界面での平衡化学反応による2次元構造体の構築”, 第3回真空・表面科学若手勉強会, 甲南大学(神戸市)。(2012.11.12.依頼講演)

上村忍, 青野正志, 小松民邦, 國武雅司, “窒化炭素系分子メレムからなる水素結合性2次元ポラスネットワークの構築”, 第61回高分子討論会, 名古屋工業大。(2012.9.19)

上村忍, 青野正志, 小松民邦, 國武雅司, “窒化炭素系分子メレムからなる2次元超分子ファイバーの構築”, 第61回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 神奈川。(2012.5.31)

〔図書〕(計 1 件)

國武雅司, 上村忍, 株式会社エヌティーエス, “界面その場成長による高分子ナノシートの創成”(高分子ナノテクノロジーハンドブック), 2014年, p. 578-582.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~shinoue/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

上村 忍 (UEMURA Shinobu)

香川大学・工学部・講師

研究者番号: 60423498