

ACSIN-14 & ICSPM26

前田 博之

Hiroyuki MAEDA

物質化学専攻修士課程 2018 年度修了

1. はじめに

2018 年 11 月 21 日から 25 日に仙台国際センターで開催された ACSIN-14 & ICSPM26 という国際会議で, Covalent Modification of Amorphous Carbon Thin Films by Carbene Addition and Subsequent Suzuki-Miyaura Coupling というタイトルで, アモルファス炭素薄膜にジプロモカルベンを修飾し, その後に鈴木-宮浦カップリング反応により表面修飾を行うという内容の研究発表を行ってきた。

2. 緒言

アモルファス炭素 (a-C) は sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素が無秩序に配列した炭素薄膜で, 高硬度, 耐摩耗性, 耐食性, 高い電気伝導性を持つなど様々な特徴を有しており, その特性から化学センサーや電気化学の電極などへの応用が期待されている。そのような様々な特徴を有する a-C 薄膜をさらに機能化するために表面修飾という方法を用いた。今回は化学結語合によって強固な結合が期待できる化学的手法を用いて, アモルファス炭素薄膜上に表面修飾を行った。今回はまず a-C 薄膜上にカルベン付加反応を用いてジプロモカルベンを修飾し, その後, 鈴木-宮浦カップリング反応を用いての 4-フルオロフェニルの修飾について検討した。

過去の報告例ではグラフェンやカーボンナノチューブ, フラーレンへのカルベン付加反応が報告されているが, a-C 薄膜へのカルベン付加反応の報告例

は無く, 今回は a-C 薄膜に対してカルベン付加反応を行った。さらに, カルベン付加反応により a-C 薄膜上に導入したハロゲン基を鈴木-宮浦カップリング反応によって 4-フルオロフェニルの修飾を試みた。

3. 実験

a-C は電子サイクロトロン共鳴 (ECR) スパッタリング法を用いて Si 基板上に成膜した。カルベン付加反応は, ねじ口試験管にトルエン, プロモホルム, 成膜した基板を加え, -78°C に冷却し, 窒素雰囲気下でリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を加え, -78°C で 9 h 攪拌し, その後室温で 72 h 攪拌する事でジプロモカルベンを修飾した a-C を得た。その後, カップリング反応は, 窒素雰囲気下で, ジプロモカルベンを修飾した a-C, 4-フルオロフェニルボロン酸, 炭酸セシウム, N,N-ジメチルホルムアミド, テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを加え, 100°C で 24 h 攪拌する事で 4-フルオロフェニルを修飾した a-C 薄膜を得た。評価方法は, X 線光電子分光法 (XPS), ラマン分光法, 原子間力顕微鏡 (AFM), で評価した。

今回成膜した a-C 薄膜は XPS より, sp^2 混成炭素に帰属される 284.5 eV に大きなピークが見られ, また, ラマン分光法より, アモルファス炭素に特有の G-バンドと D-バンドがそれぞれ 1600 cm^{-1} と 1344 cm^{-1} に観測された。

また, AFM より, 粗さを示す値二乗平均平方根粗さが 0.735 nm であった。以上のことから, 今回得られた薄膜は sp^2 混成炭素が主成分の非常に平滑な a-C 薄膜であった。

次に, 得られた a-C 薄膜を用いてカルベン付加

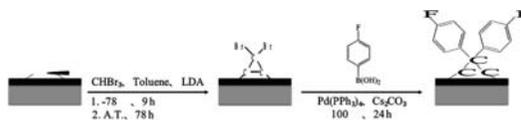


図 1 本研究での反応スキーム

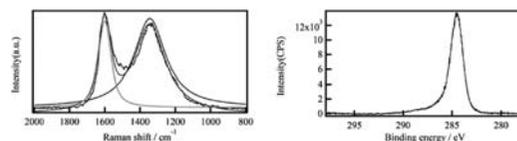


図 2 成膜した a-C 薄膜のラマンスペクトル (左) と XPS スペクトル (右)

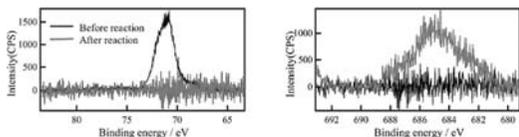


図3 カップリング反応前後での XPS スペクトル

反応を行ったところ、XPS スペクトルにおいて 70 eV 付近にカルベン付加反応前では見られなかった Br 3d に起因するピークが見られ、ジプロモカルベンが a-C 薄膜上に修飾されていることが確認された。また、ピークの面積比を示す Br 3d/C 1s は 0.016 であった。また、ジプロモカルベンを修飾した a-C 薄膜に対して鈴木-宮浦カップリング反応を行ったところ、Br 3d に起因するピークが減少し、新たに 685 eV 付近に F 1s に起因するピークが観測され、ジプロモカルベンが修飾された a-C 薄膜上でカップリング反応が進行し、4-フルオロフェニルが修飾されたことが確認された。

4. まとめ

ジプロモカルベンが ECR 法で作製した a-C 薄膜上に修飾されていることが確認された。また、ジプロモカルベンが修飾された a-C 薄膜上でカップリング反応が進行し、4-フルオロフェニルが修飾されたことが確認された。

5. 発表に対する自己評価

今回、私は初めて国際学会にポスター発表として出席した。自分のポスターを見直すと、目的に対応したポスターの構成になっておらず、最終的にこの実験がどのような方向性を持ってやっていっているのかが分かりにくかったり、ポスターが見にくく、上手くデータがまとめられていないなど、自分の不十分な点を改めて再確認した。また、他のポスター発表者の発表を聞いてみると、自分の研究内容をしっかりと理解し、実験背景から目的までどういう背景があるからこの実験を行い、将来的にどのような分野で活躍できるのかまで分かりやすく書かれており、図の配置や文章の文字サイズの大きさや色使いなど、ポスターの見せ方がすごく上手く、説明も分かりやすかったので、自分のポスターや発表がまだまだ未熟であることが分かりました。今後は自分が見やすいのではなく、どうすれば自分の主張が相手に伝わるのかを考えながら作製し、多方面から自分のポスターを見ることによって、自分のポスターが相手からどのように見えているかを確認し、どうすれば見やすくなるかを考えながら書くように次のポスター作りに活かしていけたらと思った。

謝辞

最後に研究を行うにあたってご指導いただいた青井芳史教授に深くお礼申し上げます。