

金属水酸化物表面でのカルボン酸系分子の配向様式の解析

(阪公大院工¹・JST さきがけ²) ○岡脇 草太¹・岡田 健司^{1,2}・深津 亜里紗¹・高橋 雅英¹

Analysis of Orientation Mode of Carboxylic Acid Molecules on Metal Hydroxide Surfaces

(¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²JST-PRESTO)

○Souta Okawaki,¹ Kenji Okada,^{1,2} Arisa Fukatsu,¹ Masahide Takahashi¹

Oriented molecules on a substrate are expected to be used not only for high-efficient electronic devices¹⁾, but also for the oriented growth of organic crystals as scaffolds²⁾. In this study, we found that carboxylic acid-based molecules are oriented on metal hydroxides. The orientation mode of 1-pyrenecarboxylic acid was analyzed by FT-IR using polarized light on a Cu(OH)₂ nanobelt oriented film reacted with 1-pyrenecarboxylic acid. After the reaction, absorption bands at about 1565 cm⁻¹ and 1423 cm⁻¹, ascribed to asymmetric ($\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$) and symmetric ($\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$) vibrations of the O-C-O of the carboxylate, respectively, were observed, indicating the formation of a chelate bond at the interface. The $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ band area against the angle between the electric field component of polarized light and the a-axis of Cu(OH)₂ decreases with angle. Those results indicate that chelate bond forms between 1-pyrenecarboxylic acid and copper hydroxide, and that the O-C-O bonds are oriented parallel to the a-axis of Cu(OH)₂.

Keywords : Molecular Orientation; Pseudoboehmite; Copper Hydroxide

基板上で配向した分子膜は高効率な電子デバイス¹⁾への利用だけでなく、有機系結晶の成長のための足場としての利用が期待される²⁾。本研究では金属水酸化物の配向膜表面とカルボキシ基を持つ有機分子を反応させることで、金属水酸化物上の表面水酸基の配列を反映してカルボン酸系分子が配向することを見出した。水酸化銅ナノベルトの配向膜と 1-ピレンカルボン酸を反応させた試料に対して、偏光を用いた FT-IR(透過法)で 1-ピレンカルボン酸の配向様式を解析した。約 1565 cm⁻¹ と約 1423 cm⁻¹ にそれぞれカルボン酸の O-C-O 由来の非対称振動($\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$)、対称振動($\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$)に対応する吸収バンドを確認した。これはキレート結合を形成していることを示している。また、O-C-O 非対称振動のピーク面積に対して偏光の電場成分と水酸化銅ナノベルトの長軸(a 軸)が成す角の関係を調べた結果、ピーク面積は高角になるにつれて減少した(Figure)。以上の結果より、1-ピレンカルボン酸は水酸化銅上でキレート結合しており、その O-C-O 結合が水酸化銅の a 軸に沿うように配向することが明らかとなった。

1) T. Marcato, C.-J. Shih, *Helv. Chim. Acta* **2019**, 102, e1900048

2) Z. Zhuhe et al., *Nature Mater.* **2019**, 21, 1042-1049

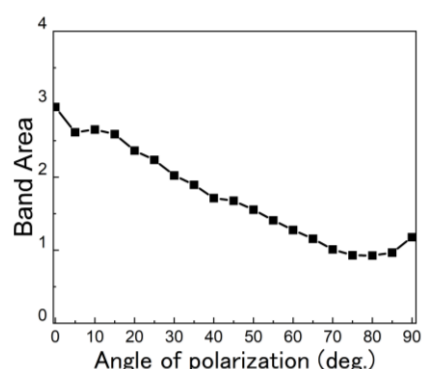


Fig. Polarization angle dependence of the $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ band area.