ダイヤモンド表面における高分子形成反応（2）
ダイヤモンド粉末表面における芳香族ジアミンのアミド結合形成

(静岡理工科大学)　古知政勝・岡山利和・小川善朗、
(物質・材料研究機構) 安藤寿浩

【緒言】近年、化学修飾されたダイヤモンド表面は新しい材料科学を展開する基点としてさまざまな方面から注目されている[1,2]。水素化したダイヤモンド表面にDNAを光固定化した例も報告された[3]。

我々は既に、全方向同時蒸着真空重合装置を用いて、オキシジアニリン(4,4'-ODA)およびパラフェニレンジアミン(p-PDA)がダイヤモンド粉末表面のカルボキシル基と反応してアミド結合を形成する可能性を指摘してきたので[4,5]、図1の拡散反射FTIRスペクトルを使って問題を整理しておきたい。

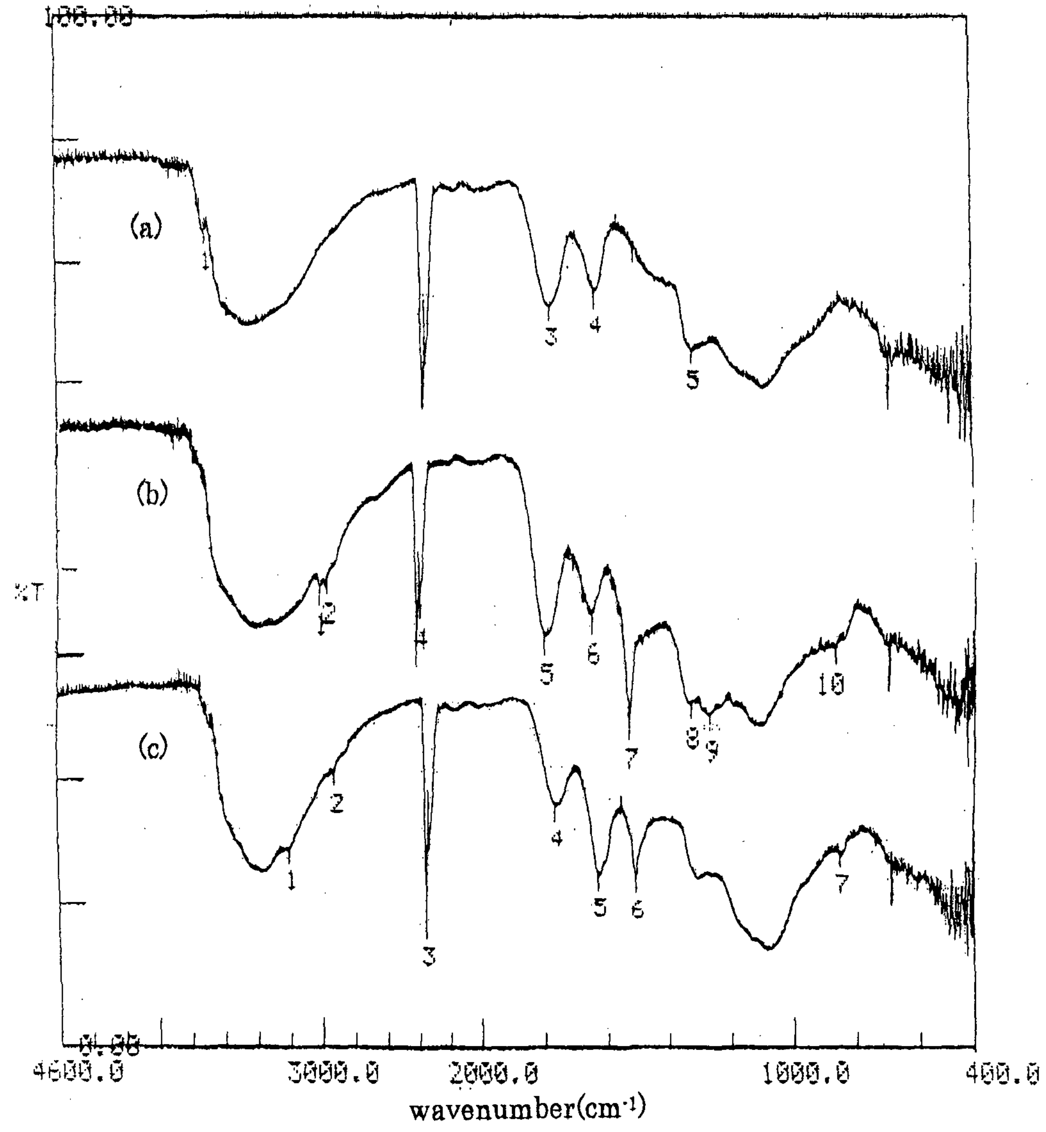

図1　拡散反射FT-IRスペクトル：(a) ダイヤモンド粉末、(b) 4,4'-ODA蒸着反応後、(c) p-PDA蒸着反応後

図1(a)は、表面を液相酸化した市販のダイヤモンド粉末表面のスペクトルである。硫酸と硝酸との混合液相での酸化は、気相での酸化に比して、反応温度が低く、また水分子が存在するので、カルボキシル基が生成される[6)]。一方安藤等[7,8)]は、気相酸化ダイヤモンド粉末の表面をアルカリで加水分解して、新たにO-H(約3710cm^{-1})とカルボキシル基のC=O(約1640cm^{-1})の振動ピークを観測している。

今回は、図1のカルボキシル基による1640cm^{-1} 付近のピーク(それぞれ (a)-4, (b)-6, (c)-5 に対応) のジアミン蒸着前後における変化をピーク分離により詳細に調べ、4,4'-ODA および p-PDA によるアミド結合の形成を直接確認した結果を報告する。また、新たに見出した3,4'-ODA によるアミド結合形成についても報告する。

これまでに報告されてきた蒸着重合法によるポリイミドあるいはポリアミド鎖の固体表面への固定は、いずれも不安定な物理的吸着であった[9,10)]。ジアミンによるダイヤモンド表面でのアミド結合の形成は、分子レベルで制御されたポリイミド鎖の創製への第一歩である。

なお、(a)の 1770cm^{-1}付近のピーク ((a)-3 に対応) は、酸無水物型の C=O 伸縮振動との示唆もあるが[7)]、図1(b),(c)で分かるように、ジアミンを蒸着させても変化せず、期待したイミド結合は形成されなかった。

【実験】 ダイヤモンド粉末は、表面を液相酸化してある市販(General Electric, USA)のものを用いた。粒子サイズは0.5μm以下である。

3種類のジアミン 4,4'-ODA(T_m=187℃)、3,4'-ODA(Tm=74℃)、p-PDA(T_m=140℃)は、約2x10^{-5}torr の真空中でそれぞれ190℃、120℃、120℃で蒸発させ、いずれも200℃の反応室でダイヤモンド粉末表面と反応させた。

拡散反射 FT-IR スペクトルは、JASCO FT/IR 8300 分光器 により 4000〜400cm^{-1}の範囲を分解能 2cm^{-1}で測定した。

1600〜1700cm^{-1}の範囲のピーク分離は、"ORIGIN" により Gauss 関数を用いて行った。

【結果と考察】 図1(b)および(c)で見られるように、ダイヤモンド表面に芳香族ジアミンが結合すると、まず1500cm^{-1}付近の 1,4-C_6H_4 の C-H 骨格振動 (それぞれ(b)-7 と (c)-6 に対応) と 2900〜3200cm^{-1}の芳香族-NH_2 の N-H 伸縮振動 (それぞれ(b)-1,2 と(c)-1,2 に対応) が観測される。さらに4,4'-ODA の場合には1240cm^{-1}付近に環状エーテル C-O-C 構造の C-O 伸縮振動 ((b)-9) が見出される。

図2は、ダイヤモンド粉末表面の FTIR に対する1640cm^{-1}領域のピーク分離の結果である。カルボキシル基の C=O 伸縮振動と考えられる約1630cm-1 の大きなピークの他に、約1660cm-1 に小さなピークが見出された。この小さなピークは物理的吸着水の O-H 変角振

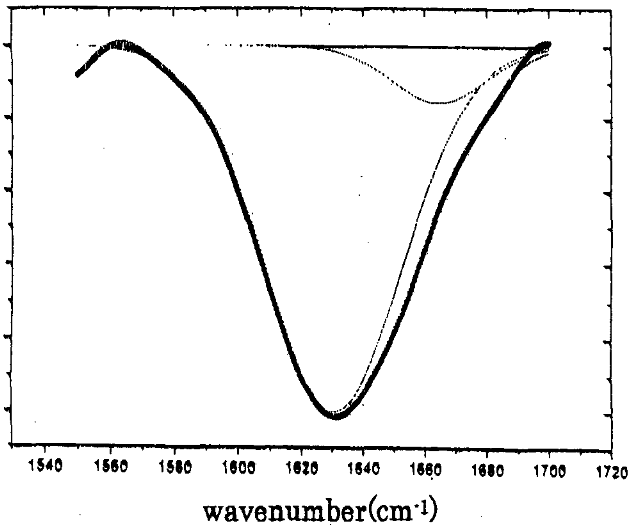

図2 ダイヤモンド粉末の拡散反射スペクトルのピーク分離

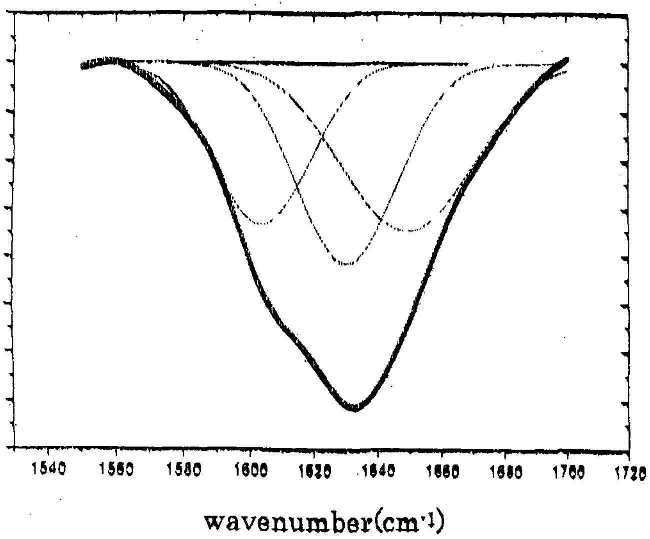

図3　4,4'-ODA 蒸着反応後の拡散反射 FT-IR スペクトルのピーク分離

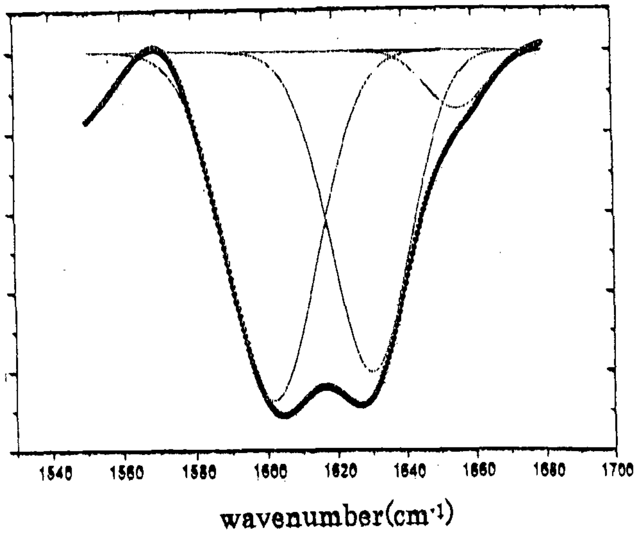

図4　p-PDA 蒸着反応後の拡散反射 FT-IR スペクトルのピーク分離

動との指摘がある。そうだとすると図 1(a)の約 3710cm^{-1}の肩（(a)1 に対応）もカルボキシル基ではなく、吸着水の O-H 伸縮振動に帰属するのが妥当と思われる。事実ダイヤモンド粉末表面の吸着水が、ジアミンとの蒸着反応時に、反応室の 200℃の温度の下で脱水されることになる図 1(b), (c)では、この約 3700cm^{-1}のピークは消失している。

図 3 は、図 2 に示したダイヤモンド粉末表面に 4,4'-ODA を蒸着反応させたスペクトルの 1640cm^{-1}領域のピーク分離の結果である。約 1630cm^{-1}のカルボキシル基 C=0 の相対強度は減少し、約 1650cm^{-1}と約 1600cm^{-1}に新たなピークが出現している。前者は、通常アミドⅠと呼ばれるアミド結合の C=0 振動と考えられる。また後者は、粉末表面とアミド結合した 4,4'-ODA の未反応の側の-NH_2振動に起因するピークと考えられる。

図 4 にダイヤモンド粉末表面に p-PDA を蒸着反応させた FT-IR の 1640cm^{-1}領域のピーク分離の結果を示した。約 1630cm^{-1}の C=0 が減少し、新たに約 1650cm^{-1}のアミドⅠのピークと約 1600 cm^{-1}の未反応-NH_2が出現するのは ODA の場合と同様である。ここで-NH_2振動に帰属され 1600cm^{-1}

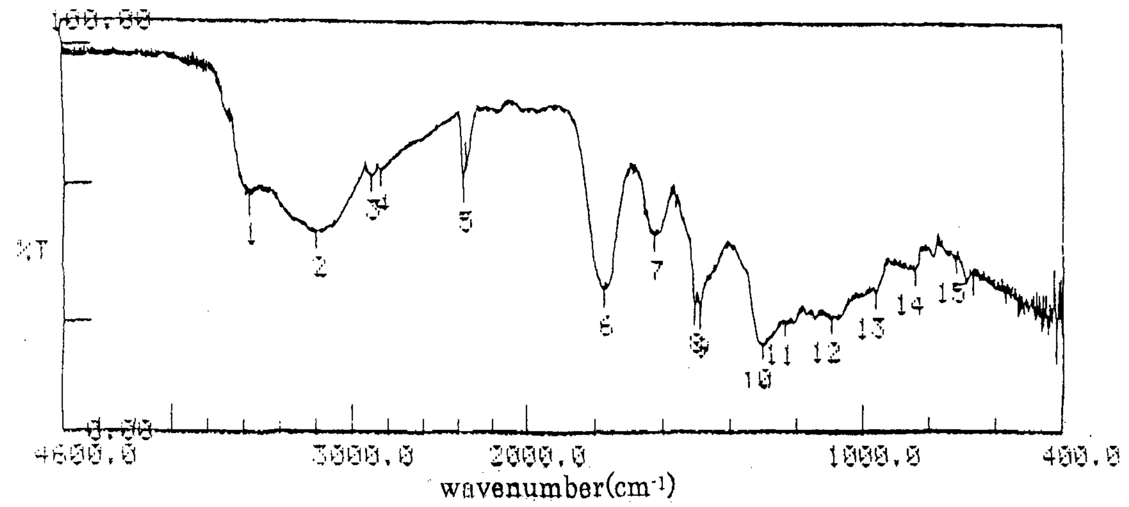

図5　3,4'-ODA 蒸着反応後の拡散反射 FT-IR スペクトル

図５は、ダイヤモンド粉末表面に3,4'-ODAを蒸着反応させた拡散反射FTIRスペクトルである。芳香族-NH_2のN-H伸縮振動（No.3,4）、エーテル結合のC-O非対称伸縮振（No.10）などの芳香族ジアミンの特性振動の他に、3,4'-配位に対応して1500cm^{-1}領域のベンゼン環のC-H骨格振動（No.8,9）が２本に分かれている。また、3600cm^{-1}付近（No.1）のアミド結合のN-H伸縮振動と思われるピークが注目される[11]。

図６は、図５の1640cm^{-1}領域（No.7に対応）のピーク分離の結果である。1650cm^{-1}付近のアミドＩのピークと未反応の側の-NH_2振動による1600cm^{-1}付近のピークが出現していることがわかる。

以上で明らかになったように、芳香族ジアミンは、真空蒸着反応によってダイヤモンド表面のカルボキシル基と反応してアミド結合を形成する。このダイヤモンド表面での化学結合は、次のステップであるイミドオリゴマー形成のための文字通りの足場となることが期待される。

図７に、ダイヤモンド表面とPDAとによるアミド結合形成の模式図を示した。

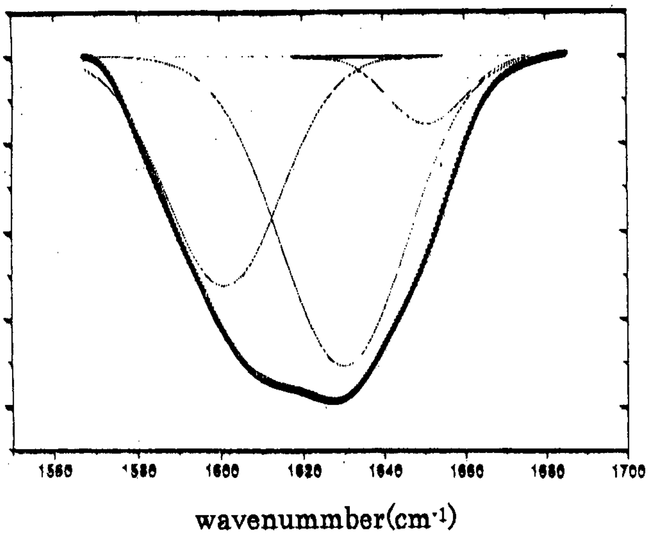

図６　3,4'-ODA蒸着反応後の拡散反射FT-IRスペクトルのピーク分離

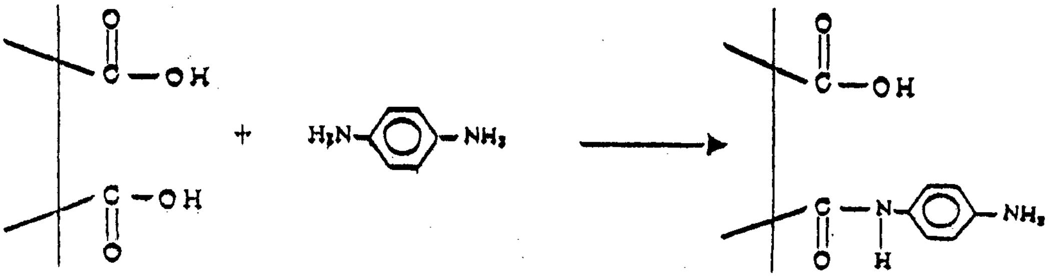

図７　ダイヤモンド粉末表面とp-PDAによるアミド結合形成

【文献】1）安藤寿浩他：表面科学、18, 332 (1997). 2）坪田敏樹：化学と工業、56, 109 (2003). 3）W. Yang et al.：Nature Mater., 1, 253 (2002). 4）古知、下村、近藤、横田、安藤：ポリイミド最近の進歩１９９９、113 (1999). 5）M. Kochi, K. Ohta, Y. Uehara, R. Yokota, T. Ando：The 3rd Proceeding of China – Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, 143 (2000). 6）安藤等：NEW DIAMONNDO, 13, 2 (1997). 7）T. Ando et al.：J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 749 (1993). 8）T. Ando et al.：Proceedings of The NIRIM International Symposium on Advanced Materials(ISAM' 97), 241 (1997). 9）A. Kubono et al.：Thin Solid Films, 232, 256 (1993). 10）H. Muguruma et al.：Thin Solid Films, 339, 120 (1999). 11）杉浦、鈴木：静岡理工科大学卒業論文（2002）.