

## 1P055

マレイミド基を利用したチオール化合物のシリカ上への固定と振動 SFG 分光への応用  
(広島大院・理) ○小西 宏明・小西 翔大・石橋 孝章

### [序]

振動和周波発生(SFG)分光において、水溶液中の界面の測定は、水による赤外光の吸収が起こるため非常に困難である。しかし、図 1 の様に単分子膜がシランカップリングしたシリカ基板を蒸着した CaF<sub>2</sub> 基板を水上に固定し、基板側からプローブ光を入射する事で、水中における単分子膜の振動 SFG 分光が可能になる。

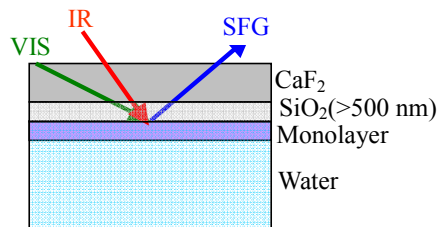
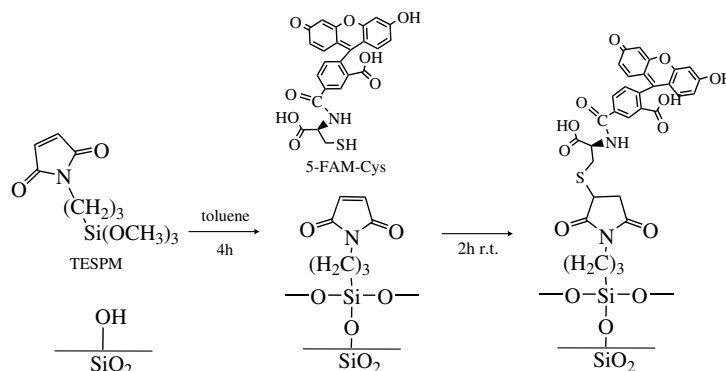


図 1. 水中の単分子膜の振動 SFG 分光

上記のような配置で様々な膜の振動 SFG 分光を行うためには、測定対象の分子をシリカ基板上に単分子膜として導入する必要がある。その一つの手段として、我々はマレイミド基を持つシランカップリング剤 N-(3-triethoxysilylpropyl)maleimide (TESPM) を使用して単分子膜を作製した。マレイミド基はチオール基を持つ化合物と容易に結合する事が知られている。TESPM を用いてマレイミド単分子膜を作製することで、チオール基を持つ様々な分子の単分子膜をその上に固定することができる。本研究では TESPМ をシリカ基板上にシランカップリングして単分子膜を作製し、その後チオール化合物である

5-FAM-Cys(チオール修飾フルオレセイン)をマレイミド膜上に導入した (Scheme 1)。シリカ基板上への単分子膜の導入を確認するため、マレイミド膜吸着シリカ基板、マレイミド膜吸着シリカ基板に 5-FAM-Cys 膜を導入したものそれぞれについて透過スペクトル、振動 SFG スペクトルを測定した。

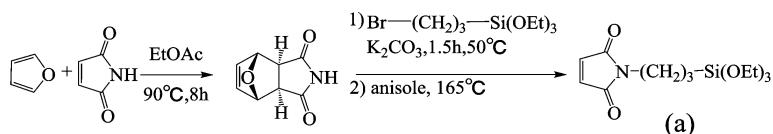


Scheme 1 マレイミド膜作製と 5-FAM-Cys 膜の導入

### [実験]

マレイミド基を持つシランカップリング剤である TESPМ は Scheme 2 で示す方法で合成した[1]。マレイミド膜吸着シリカ基板は、ピラニア溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:2)で親水化した基板を TESPМ 0.5 mM トルエン溶液に入れ、37°C で 4 時間振蕩する事で作製した。マレイミド膜吸着シリカ基板への 5-FAM-Cys 膜の導入は室温でマレイミド膜上に 2 時間のせる事で行った。その後超純水で洗浄し測定に使用した。

振動 SFG スペクトルはマルチプレックス方式の分光装置で測定した[2]。



Scheme 2 TESPМ の合成法

## [結果・考察]

作製したマレイミド膜基板の透過スペクトルを図 2(a)に示す。マレイミド溶液(溶媒:メタノール)の 216 nm の電子吸収バンドに対応する位置にマレイミド膜基板でも電子吸収バンドが見えているため、マレイミド基が確認できた。このバンドの吸収強度から、基板上的マレイミド基の面密度を  $2.4 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup> と推定した。次に、振動 SFG スペクトルを図 2(b)に示す。振動 SFG スペクトルの測定では、可視プローブの波長は 530 nm を選択し、電子非共鳴条件下で測定を行い、偏光条件は(ppp)、(ssp)で行った(左から SFG 光、赤外光、可視光)。測定した振動 SFG スペクトルには 1760 cm<sup>-1</sup>、1710 cm<sup>-1</sup> 付近に振動バンドが確認される。N-メチルマレイミドの振動解析を行った結果から、これらのバンドは C=O 非対称伸縮、C=O 対称伸縮の振動数に帰属できた。

マレイミド膜吸着シリカ基板に 5-FAM-Cys 膜を導入した。5-FAM-Cys 膜導入後の基板の透過スペクトルを図 3(a)に示す。5-FAM-Cys 溶液(溶媒:DMSO)の 500 nm 付近の電子吸収バンドが 5-FAM-Cys 膜導入後の基板にも見えていることから、5-FAM-Cys 膜の導入が確認できた(ここで溶液と膜でピーク位置が違うのは 5-FAM-Cys のプロトン化状態の違いのためである)。この電子吸収バンドの吸収強度から、基板上的 5-FAM-Cys の面密度を  $5.7 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup> と推定した。振動 SFG スペクトルは図 3(b)に示した。5-FAM-Cys 膜の測定では、振動バンドの SFG 信号光のエネルギーが 5-FAM-Cys の電子遷移エネルギー(508 nm)に一致するように可視プローブの波長は 530 nm を選択し、電子共鳴条件下で測定を行った。偏光条件は(ppp)、(ssp)で行った。フルオレセインのキサテン環骨格と思われる振動バンドが見えており、振動 SFG スペクトルからも 5-FAM-Cys 膜の導入が確認できた。今後、マレイミド膜、5-FAM-Cys 膜両方について、より詳細な振動 SFG スペクトルの解析を行っていく予定である。

## [参考文献]

- [1]R.C.Cleavenger and K.D.Turnbull, Synth.Comm., **38**,1379 (2000).  
 [2]T. Maeda and T. Ishibashi, Appl.Spectrosc., **61**, 459 (2007).

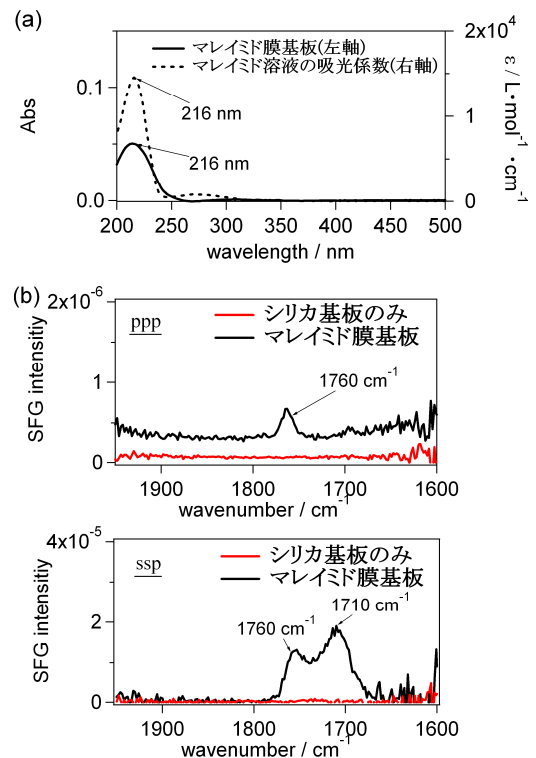


図 2. (a) TESPM シランカップリング後の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル

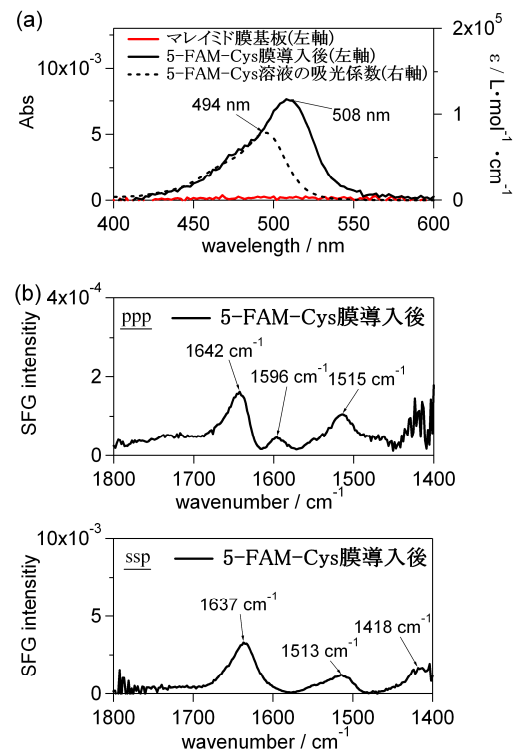


図 3. (a) 5-FAM-Cys 膜導入後の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル