

3P058

シリカ基板上マレイミド膜へのアデニン誘導体の固定と振動 SFG 分光

(広島大院・理¹, AIST・ESPRIT²) ○小西 宏明¹・小山 愛美子²・藤原 享子²・石橋 孝章¹

[序]

液体と接した膜の界面における分子構造は、電気化学や環境化学などの様々な分野で重要な研究課題である。我々は界面選択的な振動スペクトル測定法である振動和周波発生分光(振動 SFG 分光)により水中における基板上の分子膜の分子構造の研究を行っている。そのために、CaF₂ 基板に蒸着されたシリカ層にシランカップリングにより単分子膜を形成し、基板側からプローブ光を入射する事で水中の分子膜の振動 SFG スペクトルを測定するという手法をとっている。こ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。本研究では、様々な分子をシリカ基板上に固定する土台として、シリカ基板上マレイミド膜を作製した。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おり、マレイミド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。マレイミド膜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)を使用して作製し、その後アデニン誘導体である 10-(9-adenyl)decane-1-thiol(ADT)を基板上で反応させることでアデニン膜を作製した(Scheme 1)。シリカ基板上における単分子膜の作製を確認するため、マレイミド膜、アデニン膜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。

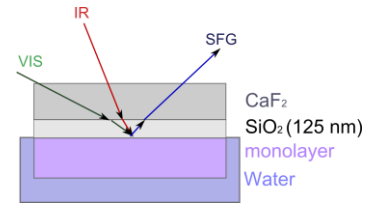
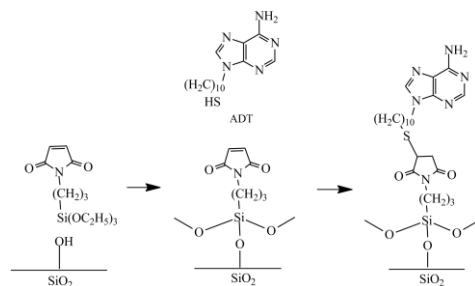


図 1. 水中の単分子膜の振動 SFG 分光

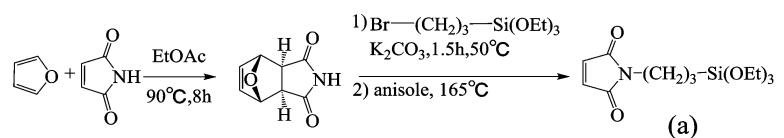


Scheme 1 ADT 膜の作製

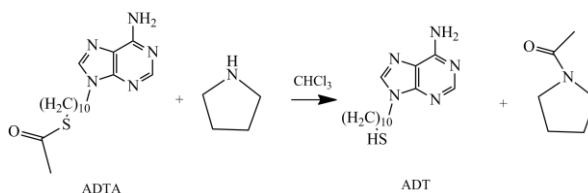
[実験]

マレイミド基を持つシランカップリング剤 TESP は Scheme 2 で示す方法で合成した[1]。シリカ基板上マレイミド膜は、オゾンクリーニングされたシリカ基板を TESP 溶液(溶媒：無水トルエン(10% v/v))中に入れ、37°C で 1 日振蕩する事で作製した。マレイミド膜上における ADT 膜の作製は、S-10-(9-adenyl)decyl thioacetate(ADTA)のチオール基をピロリジンで脱保護(Scheme 3)したものをマレイミド膜上に 2 時間のせる事で行った。

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 TESP の合成法



Scheme 3 ADTA のチオール基の脱保護

[結果・考察]

作製したシリカ基板上マレイミド膜の透過スペクトルを図 2(a)に示す。マレイミド膜の 220 nm の電子吸収バンドはマレイミド溶液(溶媒:メタノール)の 216 nm の電子吸収バンドに対応すると考えられ、基板上へのマレイミド基の固定が確認できた。溶液と膜でモル吸光係数が同じであると仮定し、バンドの吸光度を溶液の吸光係数と比較する事で、基板上のマレイミド基の面密度を 2.8×10^{14} 個/cm²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、可視プローブ光(530 nm)、赤外プローブ光(1700 cm⁻¹)をサンプルに照射した。また、偏光条件は ppp,ssp,sps で行った(左から SFG 光、可視光、赤外光)。測定した振動 SFG スペクトルには 1760 cm⁻¹ (ssp)、1710 cm⁻¹(ssp,sps),1640~30 cm⁻¹(ppp,ssp,sps)に振動バンドが確認された。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 対称伸縮、C=O 非対称伸縮、C=C 伸縮の振動数に帰属された。

続いてマレイミド膜と ADT を反応させる事でアデニン膜を作製した。アデニン膜の透過スペクトルを図 3(a)に示す。アデニン膜の 267 nm の電子吸収バンドはアデニン溶液(溶媒: DMSO)の 260 nm のバンドに対応しており、基板上へのアデニン環の固定が確認できた。マレイミド膜と同様の方法を用いて基板上のアデニンの面密度は 4.9×10^{14} 個/cm²と推定された。振動 SFG スペクトルを図 3(b)に示した。アデニン膜の測定では、振動バンドの SFG 信号光のエネルギーがアデニンの電子遷移エネルギー(267 nm)に一致するように紫外プローブの波長は 280 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,sps で行った。1600 cm⁻¹(ppp,ssp,sps)、1520 cm⁻¹ (ssp,sps)付近に振動バンドが確認された。これらのバンドは複素環伸縮振動に帰属され、アデニン膜の作製が確認できた。今後、アデニン膜の低波数領域の振動 SFG スペクトルを測定すると共に、詳細な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.Commun.*, **38**,1379 (2000). [2]T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl.Spectrosc.*, **61**, 459 (2007).

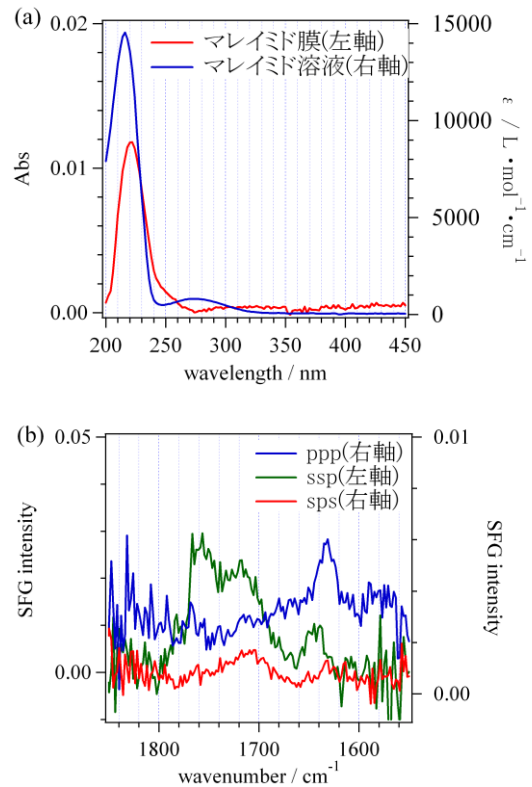


図 2. (a) マレイミド膜の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル

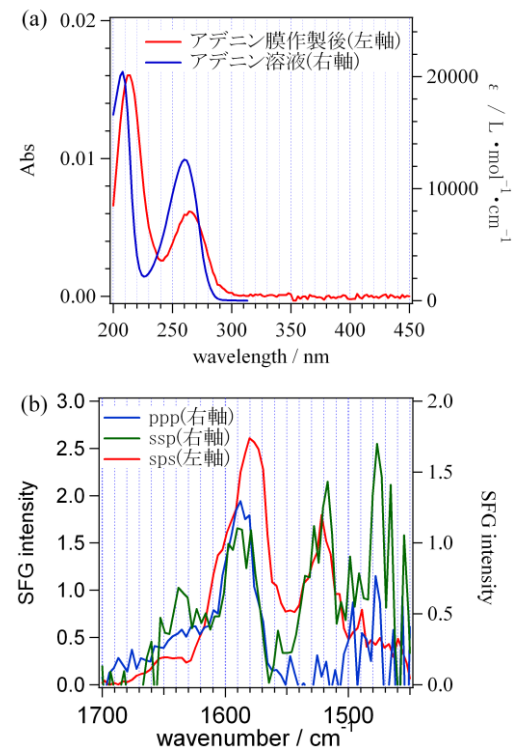


図 3. (a) アデニン膜の電子吸収スペクトル (b)振動 SFG スペクトル