

メラミン誘導体とバルビツール酸が気水界面につくる超分子構造の  
ヘテロダイン検出振動 SFG 分光

(筑波大院・数理物質\*, 物材機構 WPI-MANA\*\*)

○山田周平\*, 奥野将成\*, 中西和嘉\*\*, 有賀克彦\*\*, 石橋孝章\*

Heterodyne-detected vibrational SFG studies of supramolecular structure of melamine  
derivative and barbituric acid at air-water interface

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba\*, WPI-MANA, NIMS\*\*)

○Shuhei Yamada\*, Masanari Okuno\*, Waka Nakanishi\*\*, Katsuhiko Ariga\*\*, Taka-aki Ishibashi\*

【序】バルビツール酸 (BA) 水溶液上に、両親媒性のメラミン誘導体 (*N, N'*-ドデシルメラミン、 $2C_{12}mela$ ) 単分子膜を展開すると、気水界面に相補的な水素結合ネットワークからなる超分子構造 (図 1) が形成されることが報告されている[1]。この超分子構造の研究は、相補的な水素結合を利用する生体系や機能性材料などの理解へ繋がることが期待され、分子科学的に重要である。先行研究[1]では、水上単分子膜 (Langmuir 膜、L 膜) の表面圧-面積等温曲線 ( $\pi$ - $A$  曲線) の測定と、L 膜を固体基板に移しとった多層膜 (Langmuir-Blodgett 膜、LB 膜) の分光測定から、図 1 の構造が推定されている。

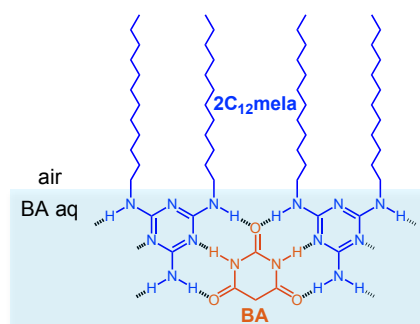


図 1.  $2C_{12}mela$  と BA がつくる超分子構造。

ヘテロダイン検出振動 SFG (HD-VSFG) 分光法は、高い界面選択性を持って振動スペクトル ( $\chi^{(2)}$  スペクトル) を得ることができる手法である。 $\chi^{(2)}$  スペクトルは、分子の配向に関する情報を持つ。本研究では HD-VSFG 分光法を  $2C_{12}mela$  単分子膜に適用し、気水界面のその場測定を行うことで、BA との水素結合ネットワークの形成による構造の変化について分子レベルで評価することを目的とした。

【実験】液相 (下層液) として、純水、10 mM BA 水溶液を用いた。面積一定のセルに  $2C_{12}mela$  L 膜を展開し、気水界面について直接 HD-VSFG 測定を行った。1 分子あたりの面積 (分子占有面積) は、 $\pi$ - $A$  曲線 (図 2) 上で表面圧の大きな変化が見られる  $42 \text{ \AA}^2$  とした。また、L 膜のスペクトルの解釈を進めるため、純水上および BA 水溶液上の  $2C_{12}mela$  単分子膜を、表面圧  $15, 40 \text{ mN m}^{-1}$  で熔融石英基板に移し

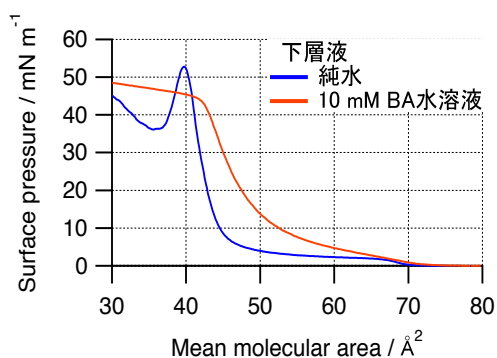


図 2. 純水上、10 mM BA 水溶液上  $2C_{12}mela$  単分子膜の  $\pi$ - $A$  曲線。

とった LB 膜も測定し、L 膜と比較した。

HD-VSFG のサンプル周辺の光学系を図 3 に示す。測定対象とする領域は、CH 伸縮領域と NH 伸縮と OH 伸縮の領域 (NH/OH 伸縮領域) とした。波長 630 nm の可視光、中心波数 2900  $\text{cm}^{-1}$  (CH 伸縮領域)、3300  $\text{cm}^{-1}$  (NH/OH 伸縮領域) の赤外光を用い、y-cut 水晶の透過 SFG 光を LO として用いた。偏光条件は SSP (左から SFG、可視、赤外の偏光) とした。得られたスペクトルは、測定領域に共鳴を持たない z-cut 水晶のスペクトルで強度および位相を規格化した。

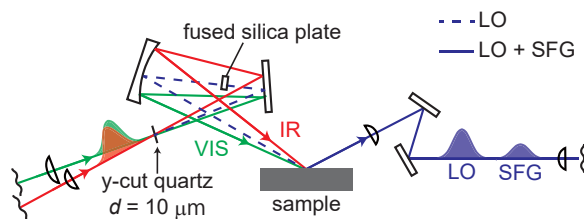


図 3. HD-VSFG サンプル部周辺の光学配置。

【結果と考察】 L 膜の CH 伸縮領域の  $\text{Im} [\chi^{(2)}]$  スペクトルを図 4(a) に示す。図中矢印で示した 2888, 2946, 2970  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つのバンドは、それぞれ  $\text{CH}_3$  対称伸縮、 $\text{CH}_3$  Fermi 共鳴、 $\text{CH}_3$  逆対称伸縮に由来すると考えられる。これらのバンドの符号から、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  がアルキル鎖の末端メチル基を気相側へ向けてよく配向していることが分かる。また、2870  $\text{cm}^{-1}$ 、2915  $\text{cm}^{-1}$  付近の小さいバンドは  $\text{CH}_2$  伸縮に由来し、アルキル鎖はゴーシュ欠陥を持つことを示している。BA 水溶液上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定で見られる 2700-2800  $\text{cm}^{-1}$  の正のバンドは、BA 重水溶液上の  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定では観測されなかったため、NH 伸縮あるいは OH 伸縮に由来すると考えられる。

L 膜の NH/OH 伸縮領域の  $\text{Im} [\chi^{(2)}]$  スペクトルを図 4(b) に示す。純水上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜では 3400  $\text{cm}^{-1}$  付近に負のバンドが存在するが、BA 水溶液上  $2\text{C}_{12}\text{mela}$  L 膜の測定ではより低波数側にバンドが見られる。これは、BA 水溶液を下層液とすることで分子間水素結合の様式が変化することを示している。

LB 膜の CH 伸縮領域と NH/OH 伸縮領域の測定についても、L 膜の測定結果と類似した結果が得られた。そのため、基板上でも気水界面の構造に近い構造を取っていると考えられる。このことは、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  が基板に引き上げられるときに、BA も同時に引き上げられていることを示唆している。

以上のように、相補的な水素結合の形成により、 $2\text{C}_{12}\text{mela}$  の気水界面での構造が変化することを示唆する結果が得られた。今後はバンドを帰属し、分子占有面積依存性の検討や BA 類縁体の水溶液を使用して測定を行い、相補的な水素結合の形成による構造変化について考察を進めたいと考えている。

[1] Koyano, H.; Bissel, P.; Yoshihara, K.; Ariga, K.; Kunitake, T. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1077.

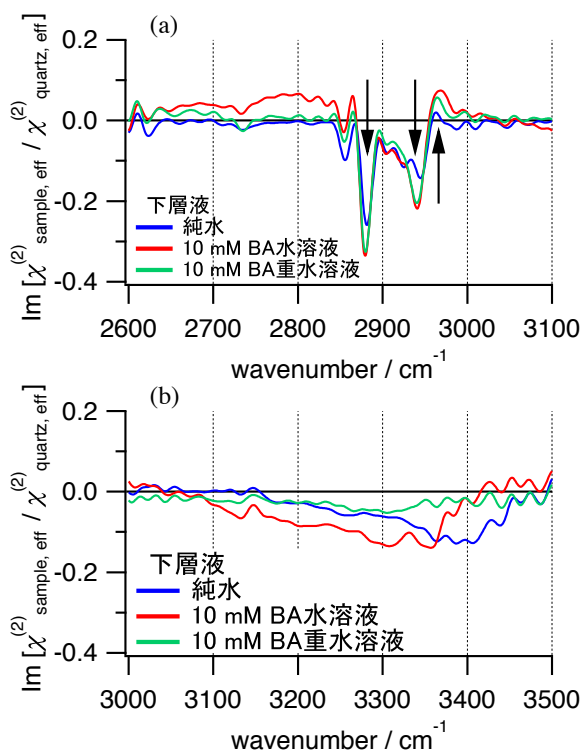


図 4. (a) CH 伸縮領域、(b) NH/OH 伸縮領域の  $\text{Im} \chi^{(2)}$  スペクトル。