

HD-VSFG分光法によるメラミン誘導体単分子膜と溶質のつくる 特異的な水素結合ネットワークの研究

¹筑波大院・数理物質, ²物材機構 WPI-MANA

○山田周平¹, 奥野将成¹, 中西和嘉², 有賀克彦², 石橋孝章¹

Unique hydrogen-bond networks between melamine derivative monolayer and solutes studied by HD-VSFG spectroscopy

○Shuhei Yamada¹, Masanari Okuno¹, Waka Nakanishi², Katsuhiko Ariga²,
Taka-aki Ishibashi¹

¹ Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

² WPI-MANA, NIMS, Japan

【Abstract】 We have investigated supramolecular structures of melamine derivative amphiphile (2C₁₂mela) and barbituric acid (BA) at the molecular level by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy. In this presentation, we will discuss molecular structures of the hydrogen-bond networks between various analogues of BA and 2C₁₂mela from HD-VSFG measurements of their Langmuir-Blodgett (LB) monolayers deposited on silica plates. In a HD-VSFG spectrum of a 2C₁₂mela LB monolayer transferred from a BA solution, we found a unique band whose peak is in the 2700-2800 cm⁻¹ region with the positive sign. We successfully assigned it to the NH stretching mode of BA with the aid of quantum chemical calculations of a proposed model supramolecular structure of 2C₁₂mela and BA. The peak position is much lower than those of typical NH stretching bands. This result strongly suggests that 2C₁₂mela and BA form the unique interfacial supramolecular structure composed of the complementary hydrogen-bond networks. In addition, it was suggested the interfacial supramolecular structures of 2C₁₂mela and BA analogues vary depending on the nature of the analogues.

【序】 バルビツール酸 (BA) 水溶液上に両親媒性を持つメラミン誘導体 (2C₁₂mela) 単分子膜を展開すると、気水界面に特異的な相補的水素結合ネットワークからなる超分子構造 (Fig. 1) が形成されることが報告されている[1]。本研究では、界面選択的に分子配向を反映した振動スペクトルを得ることができる手法であるヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法を用いて、2C₁₂mela と BA がつくる界面超分子構造を測定し、その構造を分子レベルで明らかにすることを目的としている。

これまでの研究から、純水上と BA 水溶液上の 2C₁₂mela 単分子膜 (L 膜) と、それを固体基板上へ 1 層移しとった膜 (LB 単分子膜) の HD-VSFG スペクトルに大きな差異がないことから、固体基板上でも気水界面と類似した構造を取ることが示唆されていた[2]。これを踏まえ、今回は様々な BA 類縁体と 2C₁₂mela が固体基板上でつくる構造から得られた HD-VSFG スペクトルから、気水界面における水素結合ネットワークの構造および類縁体ごとのその有無について議論する。

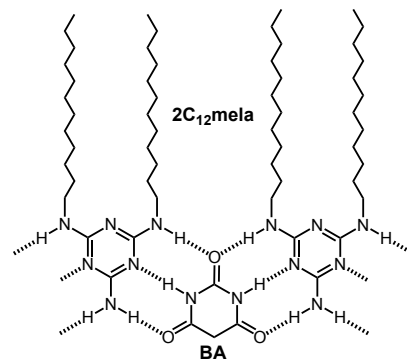


Fig. 1. The Hydrogen Bonding Network between 2C₁₂mela and BA.

【実験】下層液として、純水および、BA、シアヌル酸(CA)、チオバルビツール酸(thioBA) (Fig. 2) の 10 mM 水溶液を用いた。測定対象は L 膜を表面圧 15 mN m⁻¹ (Fig. 3) で溶融石英基板上に移しとった LB 単分子膜とした。

y-cut 水晶の透過 SFG 光を LO とし、波長 630 nm の可視光を用いた。偏光条件は SSP (順に SFG、可視、赤外の偏光) とした。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規格化した。

【結果・考察】それぞれの下層液から引き上げた 2C₁₂mela LB 単分子膜の HD-VSFG スペクトルを Fig. 4 に示す。2800-3000 cm⁻¹ の CH 伸縮領域のバンドは、いずれの下層液でも大きな違いは見られなかった。一方、それ以外の領域に存在するブロードなバンドには違いが見られた。3300-3400 cm⁻¹ に負のピークを持つバンドは下層液によって形状・強度が大きく異なり、2700-2800 cm⁻¹ にピークを持つバンドは下層液が BA 水溶液、CA 水溶液の条件でのみ正の符号を持って存在した。Fig. 1 に示した構造のモデルの量子化学計算を行い VSFG スペクトルと比較した結果、実験と矛盾しない結果が得られ、3300-3400 cm⁻¹ にピークを持つバンドを 2C₁₂mela の NH 伸縮に、2700-2800 cm⁻¹ にピークを持つバンドはネットワーク構造中で幾つかの BA の NH 結合が同時に伸縮する振動モードに帰属できた。この NH 伸縮バンドは典型的な NH 伸縮バンドと比べ著しく低波数で、強固な水素結合の存在を示している。この特異な低波数 NH 伸縮バンドの有無から、2C₁₂mela と BA、CA との間では強固な水素結合ネットワーク構造が形成されるが、2C₁₂mela 同士や 2C₁₂mela と H₂O、thioBA との間ではそのような構造が形成されないことが示唆される。以上のように、2700-2800 cm⁻¹ に 2C₁₂mela-BA 水素結合ネットワーク構造に特異的にあらわれるバンドを見出すことができた。

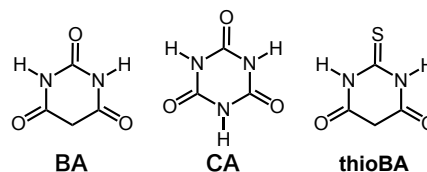


Fig. 2. Molecular Structures of Solutes.

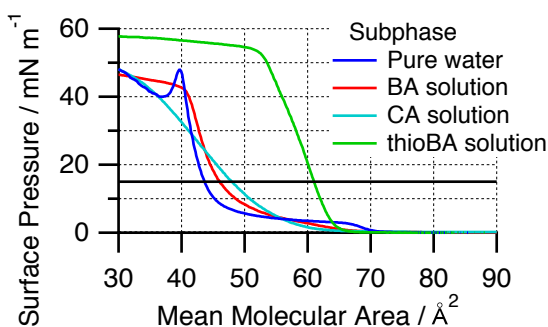


Fig. 3. π -A curves of 2C₁₂mela on various subphases.

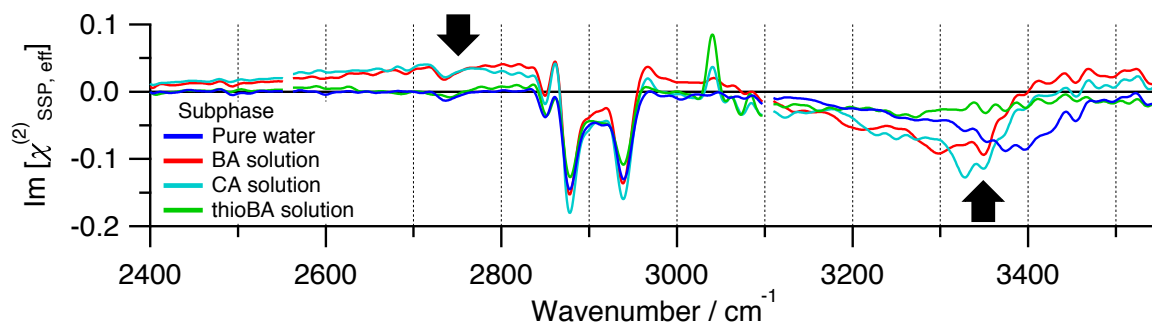


Fig. 4. HD-VSFG Spectra of LB monolayers.

【参考文献】

- [1] H. Koyano, P. Bissel, K. Yoshihara, K. Ariga and T. Kunitake, *Chem. Eur. J.* **3**, 1077 (1997).
 [2] 山田, 奥野, 中西, 有賀, 石橋, 第10回分子科学討論会, 3P058(2016).