

## 和周波発生分光法を用いたパルミトイル-L-リジンと-L-オルニチンの 水表面単分子膜の構造解析

(早大理工) ○松本州平・大江親臣・井田康貴・佐々木俊成・後藤祐一郎・野井光洋・  
伊藤紘一

【序】我々はこれまでに可視-赤外和周波発生(以下SFG)スペクトル法を用いてL-リジンおよびL-オルニチンに炭素鎖を導入した2種類の両親媒性物質 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ ( $n=3,4$ )、パルミトイル-L-リジン( $n=4$ ) (以下PL) およびパルミトイル-L-オルニチン( $n=3$ ) (以下PO)の石英基板上に作成したLangmuir-Blodgett(LB)単分子膜の構造について調べてきた。[1]本研究では、気液界面におけるPLおよびPO単分子膜について下層液のpHを変化させつつCH、NHおよびOH伸縮振動領域でのSFGスペクトルを測定解析し、単分子膜の配向や水分子との相互作用様式について調べた。

【実験方法】試料は、面積一定のteflon製トラフに下層液を張り、溶媒に溶かしたPOおよびPLを展開・静置して作成した。下層液のpHは超純水にHClあるいはNaOHを加えて調整した。SFG測定は、800nmの可視パルスレーザー(1kHz、3ps、約 $20\mu\text{J}$ )と波長可変の赤外パルスレーザー(1kHz、3ps、約 $3\sim 5\mu\text{J}$ )をそれぞれ $43.1^\circ$ と $53.2^\circ$ で入射させ、大気中に置いた試料から発生するSFG光を分光器と組み合わせたCCD検知器で観測して行った。

【結果】図1には、下層液に超純水を用いた場合のPL水表面単分子膜を2種類の表面圧で測定したSFGスペクトルと、表面圧20mN/mで石英基板上に作製したPLのLB単分子膜のSFG

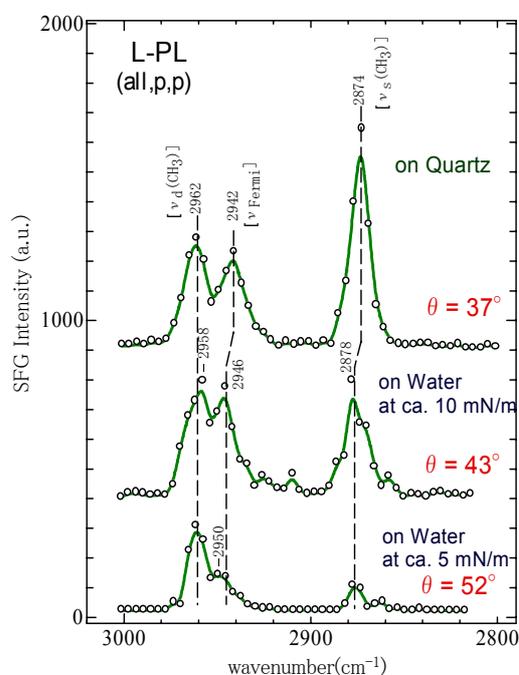


図1 PL-水表面単分子膜およびPL-LB膜  
のCH伸縮振動領域SFGスペクトル

スペクトルを示す。図中に示される $\theta$ は、メチル基の対称伸縮振動のピークとメチル基の逆対称伸縮振動のピークとの強度比をシミュレーションの結果と比較することによって決定したメチル基のTilt Angle(表面法線方向からの傾き角)を表しており、水表面単分子膜の方がLB膜に比べて傾きが大きく、また水表面単分子膜の表面圧を増加させると傾きが小さくなることがわかった。POにおいても同様の結果が得られた。これらの結果は、表面圧が増加するにつれて、分子の主鎖が起き上がってくることを示している。

図2(a)~(f)にはPLおよびPO水表面単分子膜(表面圧はそれぞれPO約17、PL約7mN/m)について下層液のpHを変化させて $3700\sim 2800\text{cm}^{-1}$ の領域でSFGスペクトル(変更条件はSFG-無偏光VIS-s偏光、IR-p偏光とした。)を測定した結果である。2850、2880、および $2940\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはそれぞれ $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動、 $\text{CH}_3$ 対称伸縮振動、およびフェルミ共鳴に帰属される。各ス

ピークはそれぞれ $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動、 $\text{CH}_3$ 対称伸縮振動、およびフェルミ共鳴に帰属される。各ス

ペクトルで CH<sub>2</sub> 対称伸縮振動のピークが明瞭に観測され、その相対強度が PO 単分子膜で

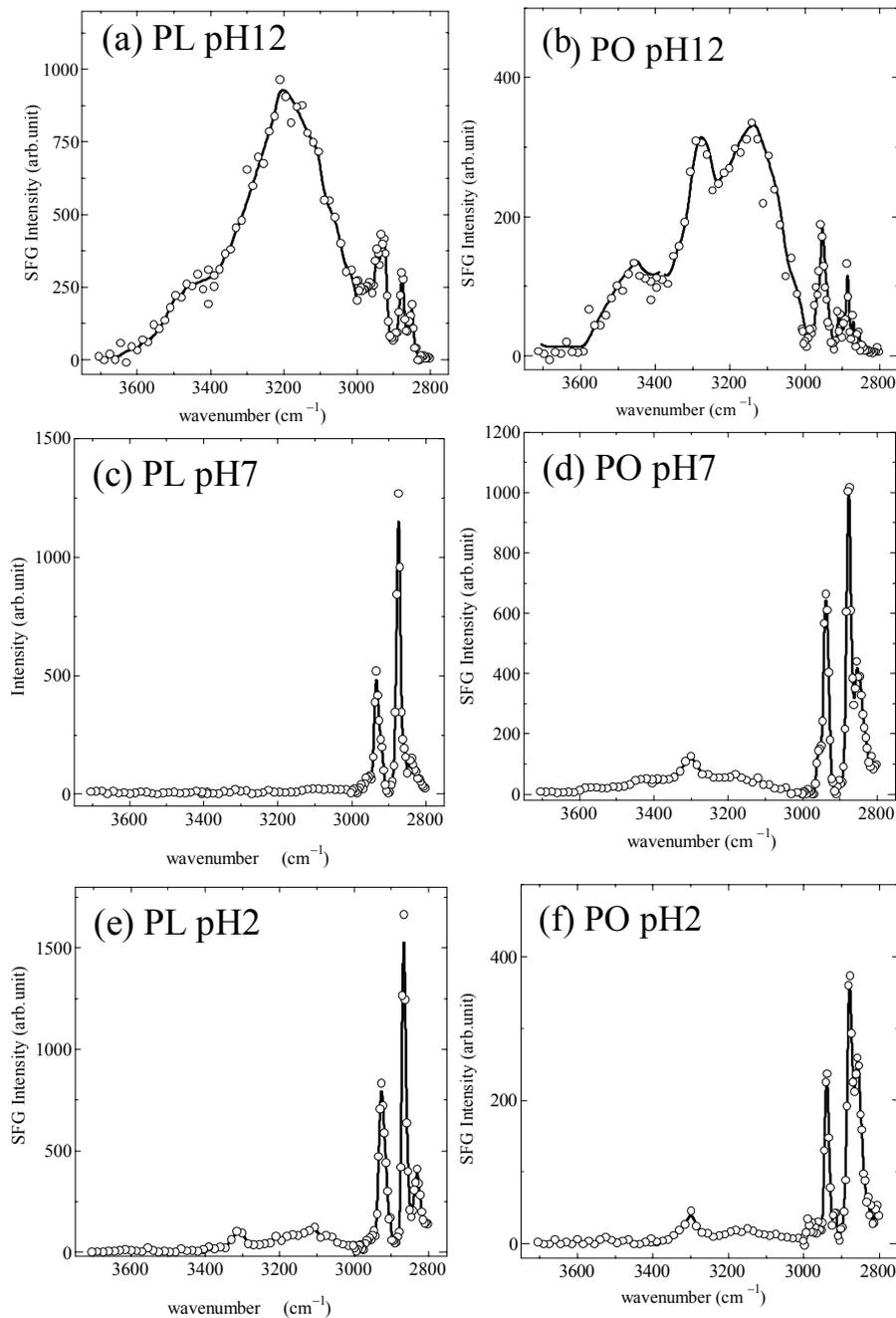


図2 水表面単分子膜のSFGスペクトル  
偏光条件(SFG-無偏光、VIS-s 偏光、IR-p 偏光)

水表面単分子膜におけるペプチド結合の水素結合様式や配向に関する情報を提供すると思われる。今後は、 $\pi$ -A 曲線と SFG スペクトルの同時測定、偏光特性測定、シミュレーション解析などを行って、各単分子膜のより詳細な構造を明らかにしたいと考えている。

PL 単分子膜より大きい。

これらの結果は各試料でアルキル側鎖にゴーシュ形部分が存在することを示しており、CH<sub>2</sub> の配向が同じであると仮定すれば、その比率が PL に比して PO で大きいこと示唆している。

pH12 でフェルミ共鳴ピークの CH<sub>3</sub> 対称伸縮振動ピークに対する相対強度が逆転し、アルキル鎖の配向変化が示唆される。3000cm<sup>-1</sup> 以上の領域では、pH の増大にもなつて規則的水素結合をなす水和水による 3200cm<sup>-1</sup> 付近のピークの強度が著しく増大することが観測される。PO 単分子膜の各スペクトル(b, d, f)と pH2 での PL のスペクトル(e)で観測される 3300cm<sup>-1</sup> 付近のピークは、石英基板上に作製した PO および PL の LB 単分子膜の測定結果からペプチド結合の NH 伸縮振動に帰属される。このピークの偏光特性は PO、PL

[1] 大江、松本ら、分子構造総合討論会 2002 神戸, 2P063.