

キラル化合物の形成するらせん状会合体の構造制御

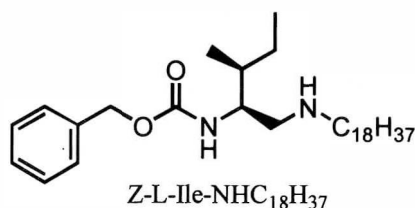
英謙二、戸叶水寿、木村睦、白井汪芳

信州大学繊維学部 機能高分子学科

1. 緒言

低分子オイルゲル化剤は、分子間水素結合などにより自己集合して繊維状の会合体を形成し、ファンデルワールス力などの相互作用によりそれらが束になって網目状に絡まり、その中に溶媒を取り込みゲル化を起こすと考えられている。さらに、キラルな低分子オイルゲル化剤から作成したゲルを透過型電子顕微鏡観察すると、繊維状の会合体がらせんを形成している場合があり、らせん構造がゲル化に関与していると考えられる。

キラルな低分子オイルゲル化剤である L-イソロイシン誘導体 Z-L-Ile-NHC₁₈H₃₇ は、ジメチルスルホキシド中でマイクロメーターサイズの巨大ならせん状会合体を形成する。本研究では、ジメチルスルホキシドが高吸湿性であることに着目し、貧溶媒としての水がらせん状会合体の形成に関与しているとの作業仮説を立て、水の添加によって会合体構造の制御を試みた。



2. 実験方法

溶媒に種々の極性溶媒と水の混合溶媒を用いて、ゲルを作成し、透過型電子顕微鏡観察と円偏光スペクトル測定を行った。また、ゲルを温度制御し、形成された会合体の光学顕微鏡観察を行った。

3. 結果と考察

Z-L-Ile-NHC₁₈H₃₇ はジメチルスルホキシドと水

の混合溶媒をゲル化するが、このゲルの透過型電子顕微鏡観察では、ねじれた繊維状会合体の形成が確認された。また、純粋な 1-プロパノールに対する最小ゲル化濃度(10mg/ml)と比べると、低濃度 (2mg/ml)で 1-プロパノールと水の混合溶媒(6:4)をゲル化した。さらに、溶媒中の水の含有率を変えて円偏光スペクトル測定を行うと、水の含有率が高くなるにしたがって分子楕円率が増大した。

一方、ジメチルスルホキシドと水の混合溶媒を用いたゲルを加熱溶解し、得られた溶液を 10°C/分の速度で降温して 64°C 付近で放置すると左巻きのらせん状会合体が形成された。また、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、1-プロパノール、酢酸、アクリル酸などの極性溶媒と水の混合溶媒中でも左巻きのらせん状会合体が形成された。これに対し、D-イソロイシン誘導体 Z-D-Ile-NHC₁₈H₃₇ は種々の溶媒中で右巻きのらせん状会合体を形成し、会合体のヘリックスセンスは分子の不斉に由来すると考えられる。

さらに、アクリル酸中でらせん状会合体を形成し、アクリル酸を重合した後も、らせん状会合体が光学顕微鏡によって観察された。

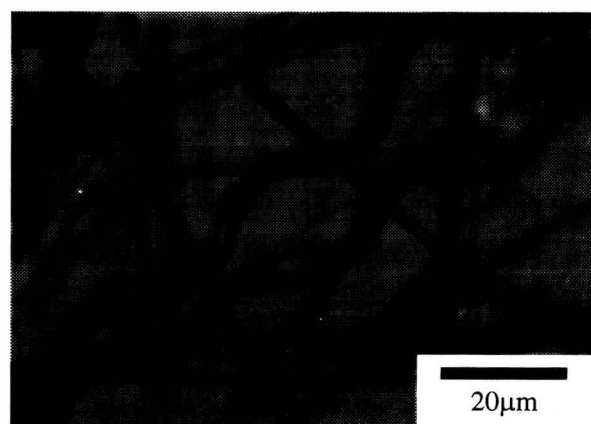


Fig. Optical micrograph of huge helix of Z-L-Ile-NHC₁₈H₃₇ in 1-Propanol/water (6:4) x400