

(日大生産工・千葉大教育) ^{は せ が わ た け し} ○長谷川 健, ^{や ま だ の り ひ ろ} 山田哲弘

【緒言】

共有結合の代わりに水素結合などの分子認識機能を使って高分子や液晶を作成する試みが、近年盛んに行われている。共有結合を避けることで、合成時のみならず、不要になった材料を分解して原料を回収する際の、エネルギーを低く抑えることができるメリットが期待されている。

本研究グループでは、図 1 に示すようなペプチド化合物を合成し、アミド基による分子間水素結合と、図 1 の R に示す位置にロイシン基を導入¹することで、二次元的な分子ネットワークを組ませてゲル状の高分子材料を作り、その構造と物性を検討している。

複数のロイシン基は、分子間でジッパーのように噛み合い、分子ネットワークにチャックがかかったように強固な薄膜を形成することが

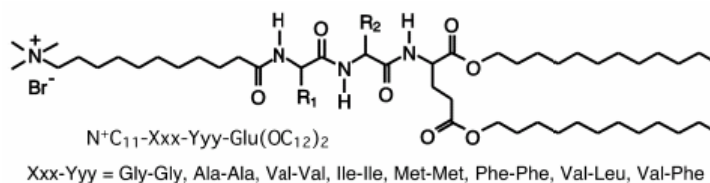


図 1 本研究で扱うペプチド膜化合物の一般的な化学構造式

予想されており、実際、ロイシン基の有無によって、膜分子の秩序性や膜の強度に大きな変化が生ずることなどをすでに明らかにしている。

しかし、実際にねらいどおりに分子ジッパーがかかるのかどうかや、できた薄膜の構造などは明らかになっていない。そこで今回、赤外多角入射分解分光法^{2,3} (MAIRS) を用いて、薄膜の構造異方性を検討した。MAIRS は厚みのパラメータが分子配向解析に不要であるため、本研究のようなキャスト膜の解析に向いていると考えた。

【実験】

図 1 に示す化合物を、ロイシン基(図中の R)の導入数を変えて合成し、その数に応じて Leu3 および Leu4 と名づけた。化合物は単量体ではいずれも粉末状で、水およびクロロホルムにそれぞれ良く溶けた。水分含量を変える目的で四塩化炭素に溶解させるときは、そのままでは溶解しないため、超音波プローブを用いて溶かした。

薄膜は、キャスト法により作成した。各種溶媒に約 1mg mL⁻¹ 程度の濃度で溶かしたモノマーを、マイクロシリンジでゲルマニウム基板上に広げ、飽和蒸気圧下で 24 時間程度かけて溶媒を揮発させて薄膜を作成した。

この薄膜を、入射角を変えながら Nicolet Magna 550 FT-IR でシングルビームスペクトルを測定した。入射角は 10°~45°の範囲で 5°ステップに変化させた。検知器には MCT 検知器を用い、絞り(aperture)を全開にした overfill 条件で測定した。

【結果と議論】

図2に、水溶液からGe基板上にキャストしたLeu3薄膜の、赤外MAIRSスペクトルを示す。N-H伸縮振動(3290 cm^{-1})とアミドIのバンド(1635 cm^{-1})の波数位置は、両者が互いに水素結合していることを強く示唆するものである。一方、この二つの振動遷移モーメントの配向角

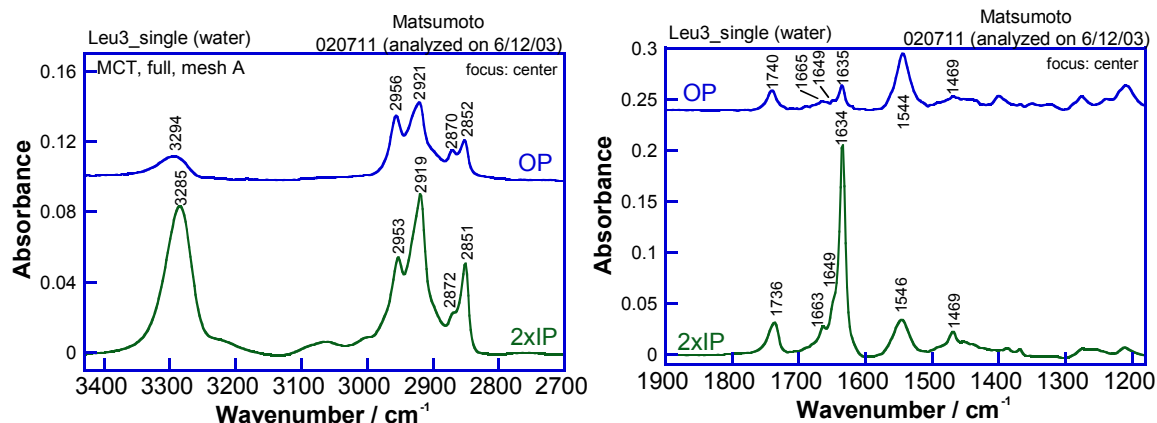


図2 水溶液から作成したLeu3キャスト膜の赤外MAIRSスペクトル

を次式に従って計算すると、それぞれ 70.3° , 69.9° と実験誤差内でよい一致を示した。

$$\phi = \tan^{-1} \left(\sqrt{2I_{\text{IP}}/I_{\text{OP}}} \right)$$

ここで、これは、この二つの官能基が直線に近い形で水素結合を形成し、安定な状態にあることを示唆している。

一方、炭化水素鎖部に着目して CH_2 の逆対称・対称伸縮振動バンド (2919 , 2851 cm^{-1}) の配向角を計算すると、それぞれ 57° 程度の配向角が得られる。この角度は完全無配向状態のとき得られる 55° に極めて近いことから、炭化水素鎖はランダムな構造をとっていることが示唆される。すなわち、キャスト膜は全体としては分子配向を示さないものの、分子間をつなぐ水素結合部だけは膜面に平行な方向に強い異方性を示していることになる。

この他、経時変化に伴う二軸配向性の変化も検討した。MAIRS法の回帰行列を二軸配向解析用書き換えた結果、時間とともに二軸配向性が失われて一軸配向性薄膜に変化する様子が捉えられた。

【参考文献】

1. N. Yamada, T. Imai, and E. Koyama *Langmuir*, **17** (4), 961-963 (2001).
2. T. Hasegawa *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112-4116 (2002).
3. T. Hasegawa, L. Matsumoto, S. Kitamura, S. Amino, S. Katada and J. *Anal. Chem.*, **74**, 6049-6054 (2002).