

目的別テーマ：有機ナノファイバーの形成と応用に関する研究

16年度研究テーマ

15-1-3 : L-アミノ酸を基盤とした化合物による溶媒の増粘作用とゲル化

ABSTRACT

We have focused on the self-assembling properties of organogelators in organic solvents and challenged the development of them as hydrogelators. Organogelators generally have not only amphiphilic groups such as amides, ureas, carboxylic acids, and hydroxyls, but also hydrophilic segments such as long alkyl chains and aromatic rings; therefore, most organogelators are water-insoluble. One of the simplest strategies in order to form hydrogelators is the introduction of charge into organogelators. The successful conversion of L-valine- and L-isoleucine-based organogelators into hydrogelators is achieved by linking the positively charged groups.

研究目的

有機溶媒中でナノメートルサイズの繊維状会合体に自己集合する有機ゲル化剤の特性を、水中でも発揮できるような新規低分子化合物（ハイドロゲル化剤）の開発とその応用を目的とする。

一年間の研究内容と成果

我々は、L-バリンおよびL-イソロイシン誘導体に着目して、有機ゲル化剤からハイドロゲル化剤へ変換することを試みた。まず、水に不溶性であるL-バリンおよびL-イソロイシン型有機ゲル化剤を水溶性にするために、正電荷を導入した化合物を合成した。今回、双頭型化合物と単頭型化合物について検討した。その結果、これらの化合物は、非常に優れたハイドロゲル化剤として機能することがわかった。さらに、単頭型化合物は、水だけでなく油や有機溶媒に対してもゲル化能を示す両親媒性のゲル化剤であることがわかった。

双頭型ゲル化剤

今回、Fig. 1 に示した双頭型の L-バリンおよび L-イソロイシン誘導体を合成した。Table 1 は、各種水溶液に対するゲル化テストの結果を示した。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>をカウンターイオンとして有する 1c や 2c は純水を 0.2wt%という非常に低濃度でゲル化できることがわかった。電子顕微鏡観察により、これらの化合物がハイドロゲル中で 20-50nm の繊維状会合体を形成し、それらが絡まりあって 3 次元網目構造を形成していることがわかった。さらに、FT-IR および <sup>1</sup>H-NMR 測定から、繊維状会合体への自己集合が、アミド基間の水素結合とアルキル鎖間のファンデルワールス相互作用（疎水性相互作用）を通して起こっていることがわかった。

これらのゲル化剤を幅広く利用するためには、純水だけでなく種々の水溶液に対してゲル化能を検討する必要がある。生理食塩水、塩酸水溶液ならびに無機塩（NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>）を含む水溶液に対するゲル化能について検討した。その結果、すべての化合物がハイドロゲルを形成した。特に、無機塩や無機酸を含む水溶液に対して、カウンターイオンに関係なく 0.2wt%あるいは 0.1wt%でゲル化した。したがって、これらのゲル化剤は、純水だけでなく無機塩や酸を含む溶液でさえもゲル化できることがわかった。

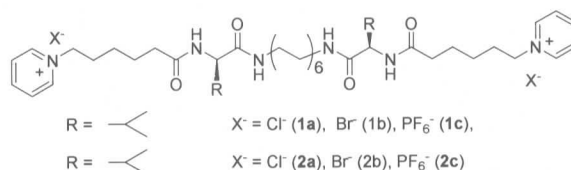


Fig. 1 Chemical structures of gemini hydrogelators based on L-valine and L-isoleucine.

Table 1 Gelation properties at 25°C

	H <sub>2</sub> O	Saline	HCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
1a	S	30	6	4	2	2
1b	25	14	3	2	2	2
1c	2	2	2	2	2	2
2a	VS	20	2	2	2	2
2b	30	10	3	1	1	1
2c	2	2	2	2	2	2

Values denote minimum gel concentration (MGC, g/L).  
S: Solution at 3wt%; VS: viscous solution at 3wt%.

### 単頭型ゲル化剤

双頭型ゲル化剤からよりシンプルな構造を持つ単頭型ゲル化剤についても同様の検討を行った。今回、Fig. 2 に示したゲル化剤を開発した。また、カウンターイオンとして  $\text{PF}_6^-$  を持つ化合物を合成したが水に不溶であった。Table 2 は単頭型ゲル化剤のゲル化テストの結果を示した。双頭型ゲル化剤に比べ、純水・無機酸・塩水溶液に対するゲル化能は低下したが、1wt%付近でゲル化できた。

一方、双頭型のゲル化剤は、水溶液に対してのみ有効なゲル化剤であったが、単頭型ゲル化剤は有機溶媒や油類に対してゲル化能を示した。

Table 3 は、ゲル化剤 3-4 の有機溶媒や油類に対するゲル化テストの結果を示す。これらの化合物はいくつかの有機溶媒やオレイン酸やリノール酸といった油類もゲル化した。したがって、単頭型のゲル化剤は水溶液だけでなく油や有機溶媒もゲル化できる両親媒性のゲル化剤であることがわかった。

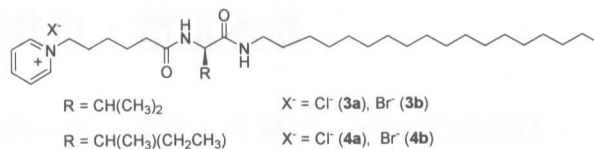


Table 2 Gelation properties at 25°C

	H <sub>2</sub> O	Saline	HCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
3a	15	7	9	9	7	7
3b	20	9	7	6	8	7
4a	20	8	8	12	13	13
4b	30	21	8	10	10	10

Values denote minimum gel concentration (MGC, g/L).

S: Solution at 3wt%; VS: viscous solution at 3wt%.

[salts and acid] = 0.1M

Table 3 Gelation properties at 25°C

	CHN	THF	Dioxane	Ph-H	Ph-CH <sub>3</sub>	Ph-Cl	Ph-NO <sub>2</sub>	DMSO	CH <sub>3</sub> CN	CCl <sub>4</sub>	OA	LA
3a	12	15	7	9	9	7	7	24	7	10	20	15
3b	16	20	9	7	6	8	7	VS	15	12	15	15
4a	12	20	8	8	12	13	13	24	11	10	15	15
4b	VS	30	21	8	10	10	10	P	8	12	15	15

Values denote minimum gel concentration (MGC, g/L). P: Precipitate; VS: viscous solution at 3wt%.

CHN: cyclohexanone; OA: oleic acid; LA: linoleic acid.

### 展望

今回、有機ゲル化剤から hidroゲル化剤への容易な変換方法のひとつとして、電荷の導入という方法を使って、L-バリンやL-イソロイシン型の有機ゲル化剤から hidroゲル化剤へ変換できることがわかった。また、単頭型の化合物は水も有機溶媒もゲル化できることから、応用性が広がると期待できる。今後は、両親媒性に着目し、水-油混合溶媒からの選択的なゲル化について検討する。