

目的別テーマ：有機ナノファーバーの形成と応用

15年度研究テーマ

15-1-3 : L-リシンを基盤としたゲル化剤による溶媒のゲル化

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-lysine-based organogelators into hydrogelators is achieved by linking the positively charged groups. Another approach is the introduction of a negative charge that is simply achieved by conversion of the ester to a carboxylate (alkali metal salt). We now describe new gelators based on an L-lysine.

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-リ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-リシン型有機ゲル化剤を水溶性にするために、正電荷、負電荷そして親水性基を導入した化合物を合成した。親水性基を導入した化合物類は、水溶性にすることはできたがハイドロゲル化剤として機能しなかった。一方で、電荷を導入した化合物類は水をゲル化できることがわかった。

正電荷を導入したL-リシン誘導体

今回、Fig. 1 に示すようなL-リシン誘導体の末端に4級化ピリジニウム基を含む化合物を合成した。これらの化合物は、市販のN^ε-ラウロイル-L-リシンから3段階の反応によって全収率90%以上で合成できた。2fを除くすべての化合物が1wt%以下という非常に低濃度で水を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 ¹H-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。化合物 2a を用いて様々な pH 水溶液 (pH1-14)、生理食塩水、種々の酸 (塩酸、硫酸、リン酸、酢酸) 水溶液ならびに無機塩 (NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂) 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、2a は HCl と NaOH によって調整した pH1-12 の水溶液中でハイドロゲルを形成した。また、緩衝溶液を用いて調製した pH1-12 の水溶液も同様にゲルを形成した。さらに、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。

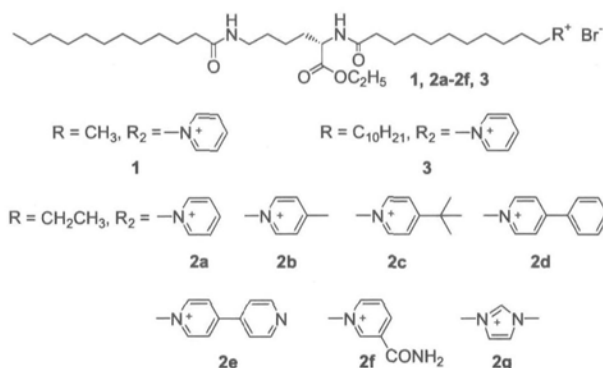


Fig.1 L-Lysine derivatives with positively charged terminal.

負電荷を導入したL-リシン誘導体

負電荷を導入するためにはL-リシン型有機ゲル化剤からエステル基を加水分解して除去する方法が最も簡単である。そこで、Fig. 2に示した化合物類を合成した。L-リシン型有機ゲル化剤はメチルエステルあるいはエチルエステルであるので、それらをNaOHで加水分解することで、化合物1-5を合成した。これらの化合物の中で1a、1b、3b-5bがハイドロゲル化剤として機能することがわかった。

一方、これらの化合物を用いて、各種有機溶媒に対するゲル化能を検討したところ、すべての化合物が多く有機溶媒に対してゲル化能を持つことがわかった。したがって、これらの化合物は、水溶液の有機ゲル化剤あるいは水も有機溶媒も両方ゲル化することができる両親媒性のゲル化剤である。

以上の結果から、今まで報告されてきたL-リシン型有機ゲル化剤へ電荷を導入することで、有機ゲル化剤からハイドロゲル化剤へ容易に変換できることがわかった。

展望

今回、有機ゲル化剤からハイドロ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見出した。今後は、今回見出された方法が他の有機ゲル化剤へ応用が可能かどうかについて詳細に検討する。

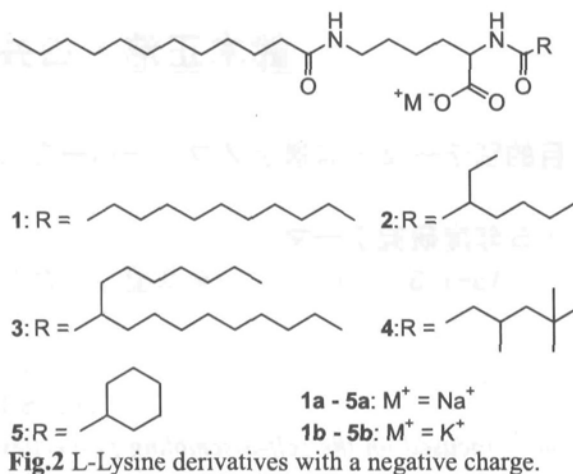


Fig.2 L-Lysine derivatives with a negative charge.