ゲル化剤に見る自己組織化現象

Self-Organization of Gelators

英 謙 二・白 井 汪 芳

1. はじめに

最近、水や有機溶媒を物理的にゲル化(固化)することのできる低分子化合物が報告されている。このような化合物はゲル化剤と呼ばれ、超分子化学の見地に立った学問的興味としてのみでなく、製品に応用しようという実用面でも注目を集めている¹⁾。例えば、12-ヒドロキシステアリン酸は食用油を固める性質があり、廃油固化剤として実用化されている。その他にも有機溶媒をゲル化できる低分子化合物として、1, 3; 2, 4-ジベンジリデン-D-ソルビトールが制汗商品の原料として、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ビス-n-ブチルアミドは流出油処理剤として実用化されている。さらに、芳香族ジウレアは潤滑油グリースの原料である。2-エチルヘキサン酸アルミニウムは炭化水素系溶剤に室温で溶解しゲル様の粘稠物を形成するのでインキの増粘剤として利用されている。本稿では分子レベルで起こるゲル化剤の自己組織化現象とそれによってもたらされ

る巨視的なゲル化という現象について述べる。

2. ゲルの形成

低分子ゲル化剤によるゲル形成の実際の手順を図1に示す。ゲルの作製はきわめて簡単である。例えば(a)ゲル化

図1 ゲル化剤による溶媒のゲル化過程

剤を溶媒に加え(この写真では1.5gの後述のゲル化剤1と100mLのトルエン)、(b)一旦加熱溶解させ、その後室温に戻す。すると、放冷過程で簡単にゲル化して(c)のようにゲルが形成される。なお、形成されるゲルの外見はゲル化剤の構造と溶媒の種類に依存して透明、半透明、不透明である。溶剤に添加すると室温で溶け自然にゲル化するという一部のゲル化剤を除き、ゲル化剤によるゲル形成の過程は基本的には図1のようにまず加熱溶解させ、その後に放冷してゲル化させるという手順をとる。

3. ゲル化と結晶化の類似性

低分子化合物によるゲル化の挙動を結晶化と比較して示すと図2のようになる。ミョウバンのような結晶を水中で加熱すると溶けて均一溶液となる。これを冷やすと溶解度の差に相当するミョウバンの結晶が析出する(図2の左半分)。しかし、まれに結晶化の代わりにゲル化する場合があり(図2の右半分)、これが本稿のテーマである。析出した結晶を加熱すると再溶解するように、生成したゲルを加

KENJI HANABUSA
信州大学大学院総合工学系研究科 教授
工学博士
〒386-8567 上田市常田 3-15-1
Tel: 0268-21-5487
E-mail: hanaken@giptc.shinshu-u.ac.jp
〈専門〉超高分子化学、高分子化学

HIROFUSA SHIRAI
信州大学 教授・理事 工学博士
〒386-8567 上田市常田 3-15-1
Tel: 0268-21-5485
E-mail: hshirai@giptc.shinshu-u.ac.jp
〈専門〉機能性高分子

図2 低分子化合物の挙動

熱すると元の均一溶液に戻る。左半分の結晶化は分子が分子間相互作用により三次元的に秩序性のある配列をするために溶媒から相分離する現象であり、右半分のゲル化は2次元的な配列で繊維状の会合体が網目構造を形成しその空隙に溶媒を絡めこむために惹起される。結晶化もゲル化も原動力は共に水素結合やファンデルワールス力などの非共有結合的相互作用である。しかし、結晶化は究極の安定状態であるけれども、ゲル化は結晶化に至る前の準安定状態である。

なお、放冷後にゲルではなくミセルやベシクル、リोटロピック液晶などの会合体を形成する場合があるが、それらの自己組織化現象については本稿ではふれない。

4. ゲル化剤の自己組織化

化合物1~6は筆者らが開発した代表的ゲル化剤、増粘剤である。化合物1~6は図3に示すような分子間水素結合を基本構造として溶媒中で自己組織化し、その結果ゲル化あるいは増粘化する。

図3 ゲル化剤1~6の形成する分子間水素結合のパターン

4.1 シクロヘキサンジアミン誘導体

trans-1,2-ジアミノシクロヘキサンのジアミド誘導体1

図4 1のアセトニトリル希薄ゲルのTEM写真

は、炭化水素、各種アルコール、ケトン、エステル、DMF、DMSO、四塩化炭素、芳香族化合物、鉱物油、植物油、シリコンオイルなど広範囲の溶剤や油をゲル化できる²⁾。

1のゲルの透過型電子顕微鏡観察では、繊維状のらせん会合体が見られた(図4)。*trans*-(1R,2R)から合成した1では左巻きのらせん会合体が形成され、鏡像異性体の*trans*-(1S,2S)から合成した1では右巻きのらせん会合体が観察された。X線構造解析から、1は非対称な分子間水素結合(図3a)を作るためアルキル基のついている片側が立体的にこみあって会合体が曲がり、その結果らせん状会合体に成長する。分子レベルでの不斉が分子集合体の不斉を決定していることになる。また、1のみを加熱溶融させ168℃でアニーリングすると光学顕微鏡で観察できる数 μm サイズの超巨大らせん状会合体(図5)に成長する。この場合も*trans*-(1R,2R)から合成した1では左巻きの巨大らせん状会合体である。

図5 1が形成する巨大らせん状会合体の光学顕微鏡写真

なお、1,2-シクロヘキサンジアミンには絶対配置が(1R,2R)と(1S,2S)の2つのトランス体のほかにシス体の合計3個の異性体がある。この中でシス体から合成した1に相当するジアミド誘導体にはゲル化能力はない。また1,3-シクロヘキサンジアミンや1,4-シクロヘキサンジアミンから合成した化合物にもゲル化能はない。分子模型を組むと、トランス体の2つの置換基はともにエクアトリアル位にあり図3aのような分子間水素結合による分子集合体の形成が可能であるけれども、シス体の場合は2つの置換基がア

キシャル位とエクアトリアル位にあるため分子間水素結合は作れない。これがシス体にはゲル化能力がない理由である。なお、ラセミ体((1R, 2R)と(1S, 2S)の等モル混合物)の**1**は結晶性がよくゲル化能はない。

4.2 アミノ酸誘導体

筆者らはN-ベンジロキシカルボニル-L-バリン誘導体**2**などの一連のアミノ酸誘導体³⁾に強いゲル化能があることを見つけた。**2**は**1**と同様に極性溶媒から非極性溶媒までのさまざまな溶媒や油を固化することが可能な優れたゲル化剤である。ゲル化はアミド結合やウレタン結合の分子間水素結合(図3b)や長鎖アルキル基のファンデルワールス力などを主な駆動力とすることがわかっている。なお、**2**のような構造に限ればゲル化能の発現はL-イソロイシン残基やL-バリン残基に特有であり、他のアミノ酸誘導体にはゲル化能はない。また、ラセミ体にはゲル化能はみられない。**2**の四塩化炭素ゲルの透過型電子顕微鏡写真を図6に示す。幅が数10nmサイズの繊維状会合体が多数形成されている。

図6 **2**の四塩化炭素希薄ゲルのTEM写真

アミノ酸誘導体によるゲル化の主な原動力は分子間水素結合の形成である。図7にN-ベンジロキシカルボニル-L-イソロイシンオクタデシルアミド(**2**のL-バリン残基がL-イソロイシン残基に置き換わった化合物)のシクロヘキサングルとクロロホルム溶液のFT-IRスペクトルを示す。N-ベンジロキシカルボニル-L-イソロイシンオクタデシルアミドのシクロヘキサングルのFT-IRスペクトルはNH伸縮振動が 3294cm^{-1} に、ウレタンのC=O伸縮振動が 1689cm^{-1} に、アミドの伸縮振動が 1645cm^{-1} にあらわれウレタン結合とアミド結合のNHとC=O間で水素結合が形成されており、非水素結合型のNHやC=Oはほとんど存在しない。一方、ゲル化できないクロロホルム溶液ではクロロホルムによりN-ベンジロキシカルボニル-L-イソロイシンオクタデシルアミドは溶媒和されるため、NH伸縮振動が 3437cm^{-1} に、ウレタンのC=O伸縮振動が 1714cm^{-1} に、アミドの伸縮振動が 1669cm^{-1} にあらわれクロロホルム分子に溶媒和され非水素結合型である。

図7 N-ベンジロキシカルボニル-L-イソロイシンオクタデシルアミドのシクロヘキサングル(実線; 6 g L^{-1})とクロロホルム溶液(破線; 6 g L^{-1})のFT-IRスペクトル

筆者はアミノ酸系化合物によるゲル化の機構を次のように考えている。アミド、ウレタンセグメントの分子間水素結合により会合体を形成し、それが巨大会合体へと成長する。続いて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相互に運動を妨げあって流動性を失い、その中に溶媒を抱き込んでゲル化が起こる。

筆者は低分子ゲル化剤の開発のためには、以下の3つの要素を分子設計に盛り込む必要があると考えている。

- 水素結合などの分子間相互作用による巨大繊維状会合体の形成
- ファンデルワールス力などによる繊維状会合体間の結合・三次元化
- 準安定状態であるゲルを安定化させ結晶化を妨げる要因を有すること

4.3 二成分型ゲル化剤

等モルの**3**と**4**とから成る二成分型ゲル化剤は図3cのアレイ型の相補的分子間水素結合によって繊維状会合体を形成する⁴⁾。一般に一成分型のゲル化剤の場合は、一旦溶媒に溶解させないといけないので加熱という操作が不可欠であるが、二成分型ゲル化剤の場合は各成分が溶媒に易溶であれば加えるだけで個々の成分が溶解し2分子間で自己組織化がおこりゲル化することになる。例えば、等モル量の**3**と**4**をクロロホルムに加え放置すると室温で自然溶解しゲル化する。酢酸エチル中で**3**と**4**の形成する繊維状会合体の透過型電子顕微鏡写真を図8に示す。ところで

図8 3と4の等モル混合物から作った酢酸エチル希薄ゲルのTEM写真

ところに無数のくびれが見えるが、このくびれは相補的分子間水素結合によって形成されたテープ状会合体が捩れ、くびれたりボン状会合体になったものと考えられる。

4.4 環状ジペプチド誘導体

上述のように低分子ゲル化剤の開発のためには、(a)水素結合などの分子間相互作用による巨大繊維状会合体の形成、(b)ファンデルワールス力などによる繊維状会合体間の結合・三次元化、(c)準安定状態であるゲルを安定化させ結晶化を妨げる要因を有することの3条件を満たす化合物を見つける必要がある。

上記のゲル化剤としての必要条件(a)～(c)を満たす化合物として環状ジペプチド誘導体が考えられる。環状ジペプチド(2, 5-ジケトピペラジン誘導体)は6員環構造をしており2個のアミド結合があるため、図3dのように分子間水素結合を通して条件(a)の分子集合体を形成すると考えられる。また水素結合に欠陥点が生じれば(b)の繊維状会合体の三次元化をひきおこすであろう。そしてR¹基とR²基のランダム配列は結晶化を妨げ、ゲル状態が安定化され(c)を満たすことになる。

実際、環状ジペプチド誘導体の中にはゲル化能を有するものがある⁵⁾。同一のアミノ酸成分からなる環状ジペプチド誘導体はすべて結晶性がよくゲル化能は見られないが、

図9 1-メチル-4-ブチルイミダゾリウム三フッ化ホウ素塩の中で形成された5の繊維状会合体のSEM写真

L-バリン、L-ロイシン、L-フェニルアラニンのような中性アミノ酸とL-グルタミン酸- γ -エステル、L-アスパラギン酸- β -エステルのような酸性アミノ酸という性質の異なる二つのアミノ酸を組合わせた環状ジペプチドはゲル化剤として作用する。中でも、人工甘味料のアスパルテーム[®]を原料として合成した化合物5はアルコール・エステル・ケトン・芳香族化合物・ダイズ油・グリセリド、デカメチルシクロペンタシロキサンなどをゲル化する。また、ゲル化剤5は様々なイオン性液体をゲル化できる特徴がある⁶⁾。図9はイオン性液体の1-メチル-4-ブチルイミダゾリウム三フッ化ホウ素塩の中で形成された5の繊維状会合体のSEM写真である。

4.5 cis-1,3,5-シクロヘキサントリカルボキサミド誘導体

cis-1,3,5-シクロヘキサントリカルボキサミド誘導体6は四塩化炭素、シクロヘキサン、ベンゼン、ピリジンなどに加えて加熱溶解後、放冷するとゲル化の代わりに増粘化を惹き起こす^{7,8)}。たとえば、6の四塩化炭素溶液(5g L⁻¹)は25℃で2,700cPの粘性を示す。6は分子内に3個のアミド結合を有するため分子間水素結合により高分子様の超分子を形成する(図3e)。汎用高分子による増粘はその巨大な分子長に起因するので電子顕微鏡観察してもその像(高分子鎖の1本ずつ)は捕まえることはできない。一方、低分子化合物による増粘現象は高分子様の超分子集合体の形成に起因するので、電子顕微鏡観察でその超分子集合体を見ることができる。図10は6の四塩化炭素溶液中で形成される会合体のTEM像である。この像では小さなものでも幅が100nm以上あるので、電子顕微鏡で観察される超分子集合体は図3eに示したような分子レベルの集合体ではなく、分子レベルの集合体が無数に集合を繰り返した後の超巨大会合体であると考えられる。

図10 6の四塩化炭素増粘溶液のSEM写真

5. おわりに

低分子化合物によるゲル化の興味深い点は目では見えないミクロな分子レベルでの自己組織化が、ゲル化というマクロな巨視的現象につながることである。言い方を変えると低分子化合物がゲル化を惹起するときは、必ず分子の自

己組織化によって三次元網目構造が形成される。しかし、結晶化もまた究極の分子の自己組織化であり、結晶ではなく準安定状態のゲルを形成する低分子化合物すなわちゲル化剤を分子設計する指針は未だにない。それこそが筆者らをゲル化剤の研究に惹き付けてやまない理由なのである。

参考文献

- 1) (a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **97**, 3133 (1997);
(b) J. H. Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2263 (2000); (c) L. A. Estroff and A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **104**, 1201 (2004).
- 2) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura and H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1949 (1996).
- 3) (a) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura and H. Shirai,

Chem. Mater., **11**, 649 (1999); (b) K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama and H. Shirai, *Chem. Commun.*, 390 (1993).

- 4) K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Koyama and H. Shirai, *Chem. Commun.*, 1382 (1993).
- 5) K. Hanabusa, M. Matsumoto, M. Kimura, A. Kakehi and H. Shirai, *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 231 (2000).
- 6) K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki and H. Shirai, *Langmuir*, **21**, 10383 (2005).
- 7) K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura and H. Shirai, *Chem. Lett.*, 191 (1997).
- 8) A. Sakamoto, D. Ogata, T. Shikata and K. Hanabusa, *Macromolecules*, **38**, 8983 (2005).

平成 18 年度 第 19 回におい・かおり環境学会研究発表会

主 催：社団法人 におい・かおり環境協会

後 援：環境省(予定)

協 賛：(社)繊維学会ほか

日 時：平成 18 年 6 月 8 日(木)～9 日(金)

会 場：東京工業大学 大岡山キャンパス 西 9 号館ディ
ジタル多目的ホール(東京都目黒区大岡山2-12-1)

プログラム：

- (1) 特別講演 かのりの心理的効果(仮)
日本アロマ環境協会 理事 島上和則
- (2) におい環境行政の現状と今後の課題
環境省 水・大気環境局
- (3) 企画セッション 生ごみ処理の現状について(仮)
- (4) 一般口頭発表 ～におい・かおりに関する研究成果、対策事例～
- (5) ポスター発表 ほか

連絡先：(社)におい・かおり環境協会(担当：重岡、小川、
中辻)
〒101-0031 東京都千代田区東神田 2-6-2
TEL: 03-5835-0315 FAX: 03-5835-0316
E-mail: info@orea.or.jp http://www.orea.or.jp(5
月にプログラムを掲載)

2006 年 TES 試験の実施要項

試験日：平成18年 7 月16日(日)

日 程：4 月 1 日：要項発表 5 月10日～5 月20日：出願
の受付期間 7 月16日：試験日 11月 1 日：登録
日

試験会場(予定)：

札幌：北海道浅井学園大学 北方圏学術情報センター
札幌市中央区南 1 条西 22 丁目 1-1

東京：文化女子大学 東京都渋谷区代々木 3-22-1

名古屋：椋山女学園大学 愛知県名古屋市千種区星が丘
元町 17-3

関西：武庫川女子大学 兵庫県西宮市池開町 6-46

福井：福井市民福祉会館 福井県福井市春山 2-7-15

倉敷：倉敷ファッションセンター 岡山県倉敷市児島駅
前 1-46

受験資格：学歴、年齢を問わず誰でも受験可能。

手数料：

受験料[A]	13,650 円〔今年初めて受験する人〕
受験料[B]	10,500 円〔継続受験の人〕
免除判定申請料	6,300 円
登録料	11,550 円

願書の申込・問合せ先：

社団法人 日本衣料管理協会

〒105-0011 東京都港区芝公園 2-11-13-205

TEL: 03-3437-6416 FAX: 03-3437-3194

E-mail: jasta@mtb.biglobe.ne.jp http://www.tes-shikaku.jp(TES の HP) http://www.jasta 1.or.jp(協会の HP)