低分子化合物による溶媒の増粘とゲル化

Thickening and Gelation of Solvents by Low Molecular Weight Compounds

英 謙二

信州大学大学院工学系研究科
〒386-8567
上田市常田 3-15-1

Kenji HANABUSA
Graduate School of Science and Technology,
Shinshu University
386-8567 Tokida 3-15-1, Ueda, Japan

論文要旨：溶媒に添加すると増粘現象を起こしたりゲル化したりする低分子化合物を紹介した。前者は増粘剤とよばれ、後者はゲル化剤と呼ばれる。増粘現象やゲル化の原動力はともに水素結合や静電相互作用、ファンデルワールス力、 π - π 相互作用などの非共有結合である。

たとえば、トリ 3,7-ジメチルオクチル 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミドはシクロヘキサンを増粘し、30 gL⁻¹ の濃度では 20℃ で 20,000 cP になる。トリ 3,7-ジメチルオクチル cis-1,3,5-シクロヘキサントリカルボキサミドもまた四塩化炭素、シクロヘキサン、ベンゼン、ピリジンなどに対し増粘を惹き起こす。5-アミノイソフタル酸ジメチルから合成した 1-オクタデシルアミノ-3,5-ビス(2-エチルヘキシルアミノカルボニル)ベンゼンはヘキサン、シクロヘキサン、芳香族溶媒、メタクリル酸メチル、スチレン、軽油などを増粘化する。特に 15 gL⁻¹ のトルエン溶液の粘度は 20℃ では 38,500 cP である。また、その粘度は温度上昇とともに劇的に低下する。

ゲル化剤としてアミノ酸誘導体、環状ジペプチド、アミホープ LL® 誘導体、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン誘導体を紹介した。ゲル化剤によるゲル化はゲル化剤分子が水素結合や静電相互作用、ファンデルワールス力、 π - π 相互作用などの非共有結合をとおして自己会合し高分子様の巨大会合体に成長し、絡まって 3 次元網目構造を作るために起こる。一方、増粘現象は 3 次元網目構造ではなく高分子様の超分子集合体を形成する。3 次元網目構造を形成できないとき増粘剤としての性質が現れると考えられる。

Abstract: Low molecular weight compounds, which can thicken and gel up solvents, were introduced. The former compounds are called “thickeners” and the latter ones are called “gelators”. The driving forces for thickening and gelation phenomena are non-covalent bonds such as hydrogen bonding, electrostatic interaction, van der Waals interaction and π - π interaction.

Tri(3,7-dimethyloctyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide shows significant thickening effect for cyclohexane; the viscosity of the cyclohexane solution (30 gL⁻¹) exhibited over 20,000 cP at 20℃. Tri(3,7-dimethyloctyl) cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide also increased the viscosity against carbon tetrachloride, cyclohexane, benzene, and pyridine. 1-Octadecylamino-3,5-bis(2-ethylhexylaminocarbonyl) benzene, derived from dimethyl 5-aminoisophthalate, acts as a thickener for hexane, cyclohexane, aromatic solvents, methyl methacrylate, styrene, and light oil. For example, the compound shows significant thickening effect for toluene; the viscosity of the toluene solution (15 gL⁻¹) exhibited over 38,500 cP at 20℃. The viscosity of the toluene solution drastically decreases with increasing temperature.

Amino acid derivative, cyclo(dipeptide), amihope LL® derivative, and trans-1,2-diaminocyclohexane derivative are described as gelators. When the gelation happens, the gelator molecules self-assemble into macromolecule-like aggregates via non-covalent intermolecular interactions such as hydrogen bonding, π - π stacking, and van der Waals interactions. On the other hand, when thickening phe-

nomenon occurs, the macromolecule-like supramolecular assemblies are formed, but not a three-dimensional network. The lack of ability of formation of three-dimensional network will bring about the properties as thickeners.

Key words: Thickener, Gelator, Non-Covalent Bond Interaction, Hydrogen Bonding

1 はじめに

高分子化合物による溶媒の増粘やゲル化は古くから知られている現象である。たとえば、汎用高分子のポリスチレンやポリメタクリル酸メチルをトルエンに溶かすと増粘し粘稠液となる。また、天然多糖の寒天（アガー）を熱水に溶かし冷やすとゲル化しヒドロゲルが形成される。前者の汎用高分子による増粘はその巨大な分子長に起因し、後者は天然多糖のアガーが冷却時に高分子鎖間の相互作用により絡まり三次元網目構造を作り物理ゲル化するために起こる。このように増粘やゲル化といったコロイド的な挙動は高分子化合物に普通に観察されるが、低分子化合物にもまれに同様の挙動が観察される場合がある。これは低分子化合物が非共有結合的な分子間相互作用により自己集合し、あたかも高分子のように振る舞うからである。本稿では低分子化合物による溶媒の増粘とゲル化について筆者の研究を中心に述べる。

2 低分子化合物による溶媒の増粘現象

低分子化合物の増粘剤の特徴は加熱時に溶媒に容易に溶け、少量の添加で数万 cP の高い粘性を示すことである。また、その粘稠液を加熱すると粘性は劇的に低下し、ほとんど純粋な溶媒と同じ粘性になる。一方、汎用高分子は溶媒に溶かすのに長時間を要し、その粘稠液は加熱してもその粘性はほとんど低下しない。

増粘現象を惹き起こす低分子化合物としてはすでに Fig. 1 に示す 2-エチルヘキサノ酸アルミニウム (1) が知られており、インキの分野で使われている。1 は炭化水素系溶剤に室温で溶解し粘稠溶液を形成する。1 は Fig. 2 に示す静電相互作用によって高分子様の会合体を形成するために増粘現象を惹起すると考えられている。

2-1 1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド誘導体

化合物 2 は 1, 3, 5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドと 3, 7-ジメチルオクタールアミンの反応で容易に合成でき、DMSO, ベンゼン, トルエン, 四塩化炭素, 脂肪族炭化水素, 灯油, シリコンオイルなどに対し増粘を惹き起こす¹⁾。たとえば、2 のシクロヘキサン溶液 (30 gL⁻¹) は 20℃ で 20,000 cP の粘性を示す。2 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カラム状の高分子ともいふべき超分子を形成するためである。Fig. 3 は 2 のデカン溶液 (20℃) の動的粘弾性測定の結果を示している。

Fig. 1 Chemical Structure of 1-4.

Fig. 2 Electrostatic Interaction of Aluminum bis(2-ethylhexanoate) 1.

果を示している。振動数 ω と貯蔵弾性率 G' , 損失弾性率 G'' の関係から 2 のデカン粘稠液は Maxwell モデルに従うことがわかった²⁾。また、濃度とゼロ応力粘性率 η_0 の関係から、絡まりあった超分子集合体間のほどけ方は “reptation model” や “living polymer model” では説明できず、超分子集合体を形成する 2 の解離と会合によって超分子集合体が幽霊のごとく通り抜ける “phantom crossing model” でうまく説明できる²⁾。Fig. 4 は phantom crossing model の概念図である。

Fig. 3 Frequency, ω , Dependency of Storage and Loss Moduli, G' and G'' , for 2 in Decane with Various Concentrations, c , at 20°C.

Fig. 4 Schematic Representation of a Phantom Crossing Model for an Entanglement Release Mechanism in Chainlike Substances.

2.2 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 3 も四塩化炭素, シクロヘキサン, ベンゼン, ピリジンなどに対し増粘を惹き起こす^{3,4)}。たとえば, 3 の四塩化炭素溶液 (5 gL^{-1}) は 25°C で 2,700 cP の粘性を示す。3 も 2 と同様に分子内に 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 (Fig. 5)。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

Fig. 5 Formation of Macromolecule-Like Aggregate by Intermolecular Hydrogen Bonding of 3.

Fig. 6 TEM Image of Carbon Tetrachloride Highly Viscous Fluid Formed by 3, Negatively Stained by Osmic Acid.

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。Fig. 6 は 3 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 100 nm 以上あるので, 電子顕微鏡で観察される超分子集合体は Fig. 5 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巨大な会合体であると考えられる。

2.3 5-アミノイソフタル酸誘導体

工業中間体である安価な 5-アミノイソフタル酸ジメチルを原料に合成した化合物 4 は種々の脂肪族炭化水素, ベンゼン, トルエン, クロロベンゼン, ニトロベン

ゼン, スチレン, 軽油などを増粘化する⁵⁾。5位のアルカノイル基 (化合物4ではn-オクタデカノイル基) はn-ドデカノイル基やn-ヘキサデカノイル基に変換しても増粘するが, 1位と3位のアルキル基は2-エチルヘキシル基以外は結晶化するか良く溶けるかで増粘を起こさない。4のトルエン溶液 (15 gL^{-1}) の粘度の温度依存性を Fig. 7 に示す。20℃では38,500 cPの粘稠液であるが50℃では9,200 cPにまで低下する。温度上昇に伴い分子間水素結合が部分的に切れ, 高分子様の超分子集合体が切断されるので粘性が低下すると考えられる。

Fig. 7 Temperature Dependence of Viscosity of Toluene Solution of 4 (15 mg mL^{-1}).

3 低分子化合物による溶媒のゲル化

増粘剤と比べ低分子化合物のゲル化剤は比較的多く報告されている⁶⁻⁸⁾。また, Fig. 8 に示す化合物5~9がゲル化剤として実用化されている。1,3;2,4-ジベンジリデン-D-ソルビトール(5)⁹⁾はもっとも古いゲル化剤であり広範囲の有機溶媒をゲル化できる。現在では, 5はゲル化剤として使用されるほかポリプロピレンの造核剤としても使われている。12-ヒドロキシステアリン酸(6)¹⁰⁾は廃てんぼら油のゲル化剤として利用されている。N-ラウロイル-L-グルタミン酸- α , γ -ビス-n-ブチルアミ(7)¹¹⁾は化粧品原料として実用化されており, 流出原油のゲル化剤として原油の流出事故に備えて港湾に配備されている。ロジン由来のデヒドロアビエチン酸カルシウム塩(8)は室温の廃てんぼら油に添加するだけでゲル化を起こす特徴があり, 近日市販される予定である。尿素誘導体(9)は鉱物油をゲル化し, グリースを製造するために利用されている。9以外にも様々な尿素誘導体が製造されている。

Fig. 8 Chemical Structure of Gelators Practically Used.

3.1 低分子化合物の結晶化とゲル化

低分子化合物によるゲル化は結晶化と均衡する現象であり, 比較して示すと Fig. 9 のようになる。結晶を溶媒中で加熱すると溶けて均一溶液となり, これを冷やすと溶解度の差に応じて結晶化する (Fig. 9 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 (Fig. 9 の右半分), これが「低分子化合物による溶媒のゲル化」である。ゲル化したゲルを加熱すると元の均一溶液に戻る。左半分の結晶化は分子が凝集して3次元的に秩序性のある配列をするために起こり, 右半分のゲル化は2次元的な配列で繊維状の会合体が形成され, さらに絡まって3次元網目構造を形成するために惹起される。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。

低分子ゲル化剤の特徴を挙げると次のようになる。

- (1) 加熱時に容易に溶け, 放冷時にすばやくゲル化する
- (2) 普通は 50 gL^{-1} 以下の比較的少量の添加でゲル化する
- (3) 形成されたゲルは熱可逆的なゾル・ゲル相転移を示す
- (4) ゲル化の原動力は水素結合, ファンデルワールス力, π - π 相互作用, 静電相互作用などに代表される非共有結合的な相互作用である

実際の低分子ゲル化剤によるゲル形成の手順を Fig. 10 に示す。ゲルの作製はきわめて簡単で, 例えば (a) ゲル化剤を溶媒 (この写真では 1.5 g の後述のゲル化剤13と 100 mL のトルエンに加え, (b) 一旦加熱溶解させ, その後室温に戻す。すると, 放冷過程で直ちにゲル化し (c) のようなゲルが形成される。なお, ゲル化剤13とトルエンでは透明ゲルになるが, ゲル化剤の構造と溶媒の種類に依存して透明, 半透明, 不透明ゲルが形成される。

Fig. 9 Behavior of Low Molecular Weight Compounds.

Fig. 10 Gelation Process of Solvent by Using Low Molecular Weight Gelator.

3・2 アミノ酸誘導体

Fig. 11 に筆者らが開発した代表的なゲル化剤の構造を示す。L-イソロイシン誘導体(10)¹²⁾をはじめとする一連のアミノ酸化合物には極めて強いゲル化能がある。特に10の合成はL-イソロイシンを出発原料にして2段階の反応により容易に合成できる。10はTable 1 (ジメチルスルホキシドからシクロヘキサンまでは誘電率の高い順に並べてある)に示すようにDMSOやDMFのような高極性溶媒・各種アルコール・ケトン・エステル・芳香族化合物・四塩化炭素・炭化水素・シリコンオイル・鉱物油・植物油など広範囲の液体をゲル化する。たとえば、10を7g添加すれば1Lのアセトンをゲル化でき、シリコンオイルは5gの添加で固化が可能である。しかし10のような構造のすべてのアミノ酸誘導体にゲル化能があるわけではなく、10のアミノ酸部分のみを変化させるならL-Valにはゲル化能があるが、アミノ酸成分がGly, L-Ala, L-Leu, L-tert-Leu, L-Phe, L-Proなどは結晶化するのみでゲル化はしない。また、ラセミ体のD, L-ValやD, L-Ileでは結晶化する。

アミノ酸誘導体によるゲル化の主な原動力は分子間水

Fig. 11 Chemical Structure of 10-14.

素結合の形成である。Fig. 12 に10のシクロヘキサゲルとクロホルム溶液のFT-IRスペクトルを示す。10のシクロヘキサゲルのFT-IRスペクトルはNH伸縮振動が 3294 cm^{-1} に、ウレタンのC=O伸縮振動が 1689 cm^{-1} に、アミドの伸縮振動が 1645 cm^{-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

Fig. 12 FT-IR Spectra of Cyclohexane Gel (solid line) and Chloroform Solution (dash line) of Gelator 10.

Table 1 Minimum Gel Concentration of Gelator 10 Necessary for Gelation at 25°C.

solvent	gL ⁻¹
dimethyl sulfoxide	10
N,N-dimethylformamide	20
nitrobenzene	22
methanol	19
ethanol	13
1-propanol	20
acetone	7
cyclohexanone	35
2-propanol	10
1-butanol	19
Ethyl acetate	18
chlorobenzene	30
benzene	10
toluene	36
carbon tetrachloride	20
cyclohexane	9
silicone oil	5
light oil	10
kerosene	11
salad oil	15
soybean oil	23

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10は溶媒和されるため、NH伸縮振動が3437 cm⁻¹に、ウレタンのC=O伸縮振動が

1714 cm⁻¹に、アミドの伸縮振動が1669 cm⁻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。

低分子化合物によるゲル化は、水素結合のような非共有結合をととして分子が自己会合し繊維状会合体を形成し、最終的に三次元網目構造を形成し溶媒分子を取り込み進行する。つまり、ナノサイズの繊維状会合体がゲル化の初期に必ず形成される。ゲル化剤の形成する繊維状会合体は電子顕微鏡で容易に観察できる。Fig. 13はL-バリンタイプのゲル化剤(10のL-イソロイシン残基がL-バリン残基に置き換わった化合物)の四塩化炭素希薄ゲルをオスミック酸の蒸気でネガティブ染色して撮影したTEM写真である。幅が10~20 nmの繊維状会合体が無数に集まり束になった巨大会合体が観察された。

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

Fig. 13 TEM Image of Carbon Tetrachloride Gel Formed by 10, Negatively Stained by Osmic Acid.

3.3 環状ジペプチド誘導体

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に着目した。2,5-ジケトピペラジン誘導体である環状ジペプチドは6員環構造を有しており、2個のアミド結合があるため Fig. 14 のように分子間水素結合をとおして条件 (a) の分子集合体を形成すると考えられる。また分子間水素結合に欠陥点が生じれば (b) の繊維状集合体の三次元化の原因となる。そして R^1 基と R^2 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 11 などにはゲル化能がある¹³⁾。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結晶化はするがゲル化はしない。一方、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み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

Fig. 14 Intermolecular Hydrogen Bonding of Cyclic (dipeptide).

Table 2 Minimum Gel Concentration of Gelator 11 Necessary for Gelation at 25°C.

solvent	gL ⁻¹
methanol	44
ethanol	28
acetone	28
ethyl acetate	23
carobn tetrachloride	viscous solution
cyclohexane	viscous solution
benzene	10
toluene	3
chlorobenzene	11
tricaprylin	15
triolein	15
soybean oil	13
decamethylcyclpentasiloxane	5

甘味料のアスパルテーム®を原料として合成できる cyclo (L-Asp(OC₁₀H₂₁)-L-Phe) の 11 は Table 2 に示すようにアルコール・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できる特徴のあるゲル化剤である。Table 2 中のトリオレイン、トリカプリリン、デカメチルシクロペンタシロキサンは化粧品にしばしば使われる原料である。また、11 はイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩などの多数のイオン性液体をゲル化できるイオン性液体専用のゲル化剤でもある¹⁴⁾。

3.4 アミホープ LL® 誘導体

さて、筆者らはゲル化剤の開発を研究テーマとしているが、常に念頭においていることがある。それはなるべく廉価な原料から少ない反応段階で容易に合成でき、しかも強いゲル化能をもつゲル化剤を開発することである。すなわち誰もが合成でき、工場で製造してもコスト的に採算があう単純な構造のゲル化剤の開発である。L-リシン誘導体のゲル化剤 12 は、工業製品のアミホープ LL® (N^e-ラウロイル-L-リシン) を原料にエステル化とイソシアン酸オクタデシルと付加反応という 2 段階反応で合成できる¹⁵⁾。Table 3 に 12 がゲル化できる溶媒とその最小ゲル化濃度、および形成されたゲルの外見を示す。12 はきわめて広範囲の溶媒をゲル化する。

3.5 trans-1,2-シクロヘキサンジアミン誘導体

trans-1,2-シクロヘキサンジアミンから 1 段階の反応で合成されるジアミド 13¹⁶⁾ は、前述のペプチド誘導体の 10, 12 に匹敵する強いゲル化能をもつゲル化剤である。そのゲル化能は Table 4 に示したように広範囲の有機溶媒をカバーしている。

1,2-シクロヘキサンジアミンには絶対配置が (1R,2R)

Table 3 Minimum Gel Concentration of Gelator 12 Necessary for Gelation at 25°C and Aspect of Formed Gel.

solvent	gL ⁻¹ (aspect)
hexane	45 (translucent)
cyclohexane	30 (translucent)
methanol	30 (opaque)
ethanol	70 (opaque)
ethyl acetate	25 (translucent)
acetone	40 (opaque)
2-butanone	45 (translucent)
cyclohexanone	50 (translucent)
THF	60 (translucent)
1,4-dioxane	23 (translucent)
benzene	27 (transparent)
toluene	30 (transparent)
chlorobenzene	30 (transparent)
nitrobenzene	17 (transparent)
pyridine	35 (transparent)
N,N-dimethylformamide	40 (translucent)
N,N-dimethylacetamide	80 (translucent)
dimethylsulfoxide	25 (translucent)
chloroform	>100 (translucent)
carbon tetrachloride	80 (translucent)
acetonitrile	25 (translucent)
propylene carbonate	25 (translucent)
kerosene	30 (translucent)
light oil	20 (translucent)
silicone oil	3 (transparent)
salad oil	6 (transparent)
soybean oil	6 (transparent)

Table 4 Minimum Gel Concentration of Gelator 13 Necessary for Gelation at 25°C.

solvent	gL ⁻¹
dimethylsulfoxide	12
N,N-dimethylacetamide	11
acetonitrile	5
N,N-dimethylformamide	10
methanol	20
ethanol	33
2-butanone	15
cyclohexanone	11
2-propanol	40
pyridine	25
ethyl acetate	8
chlorobenzene	22
benzene	20
toluene	12
carbon tetrachloride	23
1,4-dioxane	12
cyclohexane	11
silicone oil	2
light oil	8
kerosene	7
salad oil	6
soybean oil	7

と (1S,2S) の2つのトランス体のほかにシス体の合計3個の異性体があるが、シス体から合成したジアミドとジ尿素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。CPK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分子間水素結合による分子集合体の形成が可能であるのに対し、シス体の場合は2つの置換基がアキシ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)の等量混合物) から合成した13は特定の溶媒をゲル化できるが形成されたゲルは不安定で数時間後には結晶へ転移する。

13のゲルをTEM観察 (Fig. 15) したところ、ナノ繊維状のらせん会合体が見られた。trans-(1R,2R)から合

Fig. 15 TEM Image of Acetonitrile Gel Formed by 13, Negatively Stained by Osmic Acid.

成した13では左巻きのらせん会合体が形成され、trans-(1S,2S)から合成した13では右巻きのらせん会合体が観察された。13は非対称な分子間水素結合を作るため、アルキル基のついている片側が立体的にこみあうため、会合体が曲がりその結果、らせん状会合体に成長すると考えられる。分子レベルでの不斉が巨大会合体の不斉を決定していることになる。

Fig. 16 Sol-Gel Phase Diagram; the Minimum Gel Concentration of 13 in toluene.

一般に低分子ゲル化剤のゲル化は温度依存性を示し、高温の液体をゲル化するにはより多くのゲル化剤の添加を必要とする。Fig. 16はトルエン中の13の各温度における最小ゲル化濃度をプロットして作成したゾル・ゲル相図である。曲線の上方領域がゲル相，下方領域がゾル相である。ゾル・ゲル相図より計算したゾルからゲルへの転移時の熱力学的パラメーターは、 $\Delta H = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -160 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、ゲル化はエントロピー的に不利な現象であるがそれをエンタルピー変化が補うエンタルピー支配的現象であることがわかる。低分子ゲル化剤によってもたらされる物理ゲル化はすべてエンタルピー支配的現象である。

3.6 ヒドロゲル化剤

筆者は非共有結合としての水素結合を増粘剤やゲル化剤の分子設計に積極的に利用してきた。水素結合を形成するセグメントとしては水酸基やウレタン結合、アミド結合、尿素結合などがあり、後の二つは特に強固な水素結合を形成する。一般に水中では水素結合を形成しにくいと言われているが、これはまったくの迷信であると筆者は思っている。実際、水酸基やウレタン結合、アミド結合、尿素結合などを分子内に含む低分子化合物を熱水から再結晶すると得られる結晶のIRスペクトルは必ずといってよいほど水素結合型のスペクトルとなる。つまり、水分子によって溶媒和され熱水中で溶けていた分子が冷却過程で溶媒和水をリリースし、当該分子間で水素結合が形成され結晶化するわけである。すなわち、当該分子と水分子間の水素結合（溶媒和）よりも当該分子間

の水素結合が勝るとき結晶化することを意味している。この事実はオイルゲル化剤の開発指針がそのままヒドロゲル化剤の分子設計に転用できることを示唆している。

上述のオイルゲル化剤の5～13は加熱時も水に不溶で水をゲル化することはできない。しかし、5～13に親水性セグメントを導入すればヒドロゲル化剤となりうる。すなわち、親水性セグメントとゲル化駆動セグメントを結合させれば、加熱時に親水性セグメントが働いて水に可溶となり、放冷時にはゲル化駆動セグメント間の水素結合が形成されて水をゲル化する。たとえば、L-リシンを基盤としたゲル化剤の12は正電荷を導入することによってヒドロゲル化剤14へ変換できる¹⁷⁾。14は0.3 wt%でヒドロゲルを形成できる効果的なヒドロゲル化剤である。また、pH2～12の様々な水溶液、生理食塩水、各種無機塩を含む水溶液も比較的低濃度でゲル化が可能である。なお、ヒドロゲル化剤については文献を参照されたい¹⁸⁾。

4 おわりに

溶媒に少量添加するのみで増粘を起こしたりゲル化したりする低分子化合物を紹介した。このような増粘剤やゲル化剤の開発はアカデミックな研究対象としてのみならず実用面でも強い関心がもたれている。低分子化合物による溶媒の増粘やゲル化の原動力は共に非共有結合による超分子集合体の形成である。実際、ゲル化剤を開発する過程で増粘現象に出くわすことがしばしばある。また、構造が類似の化合物でもアルキル基の炭素数を変えたり、直鎖アルキル基から分岐アルキル基に変えたりすると増粘ではなくゲル化したり、その逆であったりする。さらに、溶媒にも依存し同じ化合物であってもゲル化する溶媒と増粘する溶媒があったりする。しかし、いずれにしても原動力である非共有結合による超分子の形成は熱力学的により安定な結晶化につながるのが普通であり、準安定状態の粘稠液やゲルを形成することは極めてまれである。筆者は長年、ゲル化剤や増粘剤の開発を研究テーマとしてきたが未だに明確な分子設計の指針はない。増粘とゲル化を分ける要因も不明である。読者の中に化合物合成の途次で再結晶させようとして増粘現象やゲル化に遭遇された経験のある人は、是非思い起こして論文にして欲しいものである。その構造が単純であればあるほど、学問的にも興味深くまた実用化も期待される。

文 献

- 1) K. Hanabusa, C. Koto, M. Kimura, H. Shirai & A. Kakehi, *Chem. Lett.*, 1997, 429-30 (1997).

- 2) T. Shikata, D. Ogata, & K. Hanabusa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 508–14 (2004).
  - 3) K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura & H. Shirai, *Chem. Lett.*, **1997**, 191–2 (1997).
  - 4) T. Shikata, D. Ogata, & K. Hanabusa, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **31**, 229–36 (2003).
  - 5) D. Inoue, Y. Sakakibara, M. Suzuki, H. Shirai, A. Kurose & K. Hanabusa, *Chem. Lett.*, **33**, 348 (2005).
  - 6) P. Terech & R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **97**, 3133 (1997).
  - 7) J. H. Van Esch & B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2263 (2000).
  - 8) L. A. Estroff & A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, **104**, 1201 (2004).
  - 9) 山本俸一, 工業化学雑誌, **46**, 779 (1943).
  - 10) T. Tachibana, T. Mori & K. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1714 (1980).
  - 11) 本間正男, 現代化学, **1987**, 54 (1987).
  - 12) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura & H. Shirai, *Chem. Mater.*, **11**, 649 (1999).
  - 13) K. Hanabusa, M. Matsumoto, M. Kimura, A. Kakehi & H. Shirai, *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 231 (2000).
  - 14) 英謙二, イオン性液体用ゲル化剤の開発とそのイオン性液体ゲルの特徴, 化学工業, **55**, 790 (2004).
  - 15) K. Hanabusa, H. Nakayama, M. Kimura & H. Shirai, *Chem. Lett.*, **2000**, 1070–430 (2000).
  - 16) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura & H. Shirai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1949 (1996).
  - 17) M. Suzuki, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, & K. Hanabusa, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2947 (2004).
  - 18) 英謙二, 鈴木正浩, 高分子ゲルの最新動向, 梶原莞爾, 柴山充弘監修, シーエムシー出版, p27–44 (2004).
-