

## 金属イオンを用いたカスケード分子のヒドロゲル化

## Metal ion induced hydrogelation cascade molecules

上川合朋恵 Tomoe KAMIKAWAI

## 1. はじめに

生体内の細胞や組織ではゲルが大量の水を保持して代謝反応の場を提供している。また、食品や化学製品においてもゲルの水を保持する性質は有効に利用されている。これらのゲル生成は三次元網目構造を有する高分子（蛋白質・多糖類、合成高分子）がその網目内に水を保持することにより行なわれるが、近年、低分子のゲル化剤が検討・報告され始めた<sup>1)</sup>。

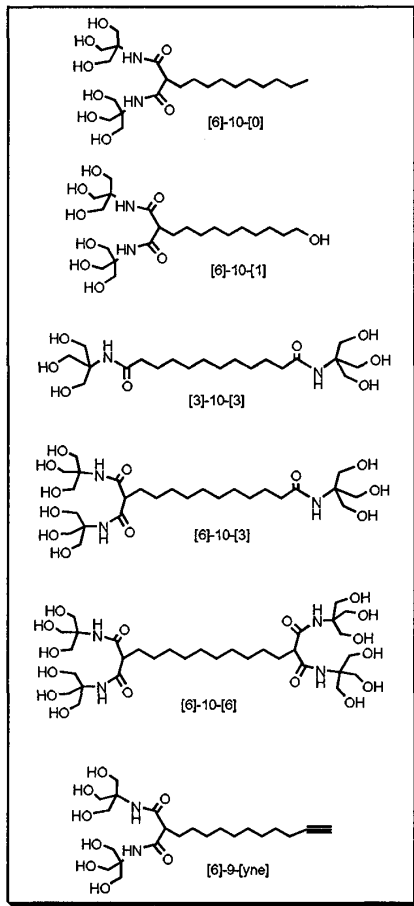


Fig. 1 Structure of amphiphilic cascade molecules

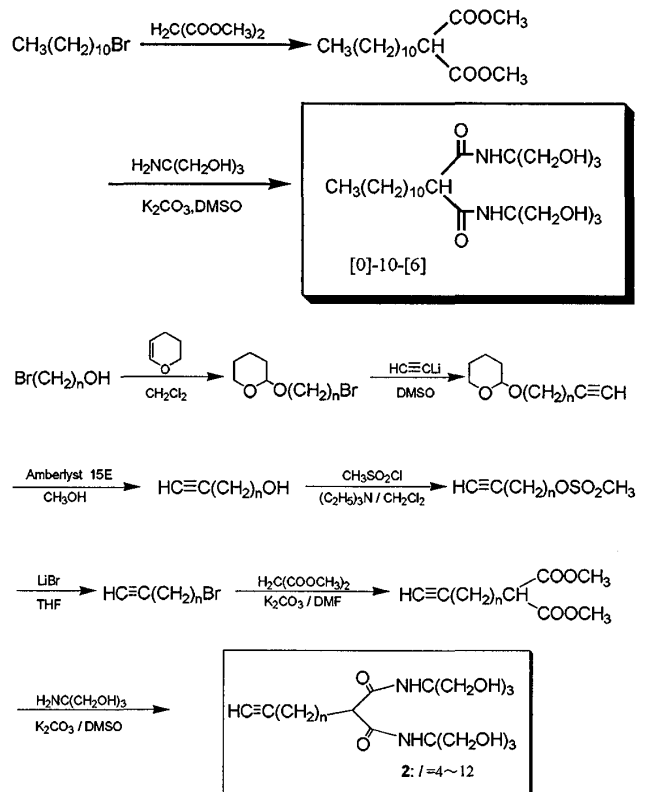
低分子ゲル化剤は溶媒中での弱い相互作用（水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス力など）により自己組織化して繊維状集合体を形成し、それが絡み合っって三次元網目構造を作り、その中に溶媒を閉じ込めてゲル化すると考えられている。しかしこれまで報告されている低分

子ゲル化剤はいずれも有機溶媒をゲル化するオルガノゲル化剤であり、水をゲル化するヒドロゲル化剤の報告は殆どない。

本研究では、疎水性メチレン鎖（鎖長  $l$ ）の両端に親水部（各ヒドロキシ基数  $m$ ,  $n$ ）を有する双頭型両親媒性カスケード分子  $[m]-l-[n]$ 、および一端がアセチレン基、他端が親水部（ヒドロキシ基数  $n$ ）の単頭型両親媒性カスケード分子  $[yne]-l-[n]$  を合成し（この合成は以下に示す様にカスケード的に行なわれるのでカスケード分子という）、これらのカスケード分子の構造がヒドロゲル生成に及ぼす効果を検討した。

## 2. 合成

4種類の変頭型両親媒性カスケード分子（[6]-10-[0]、[6]-10-[1]、[3]-10-[3]、[6]-10-[6]）と、9種類の変頭型両親媒性カスケード分子  $[yne]-l-[6]$  ( $l = 4-12$ ) を合成した。[6]-10-[0] および  $[yne]-l-[6]$  の合成経路を以下に示す。



### 3. ヒドロゲル化

双頭型両親媒性カスケード分子 $[m]-l-[n]$ を加熱により均一水溶液 (2w/v%) とし、その後室温まで放冷した。このうちゲル化したものは $[6]-10-[6]$ のみであり、わづかに $[6]-10-[1]$ の一部がゲル化した。溶液部分と相分離した。 $[3]-10-[3]$ は均一溶液のままであり、 $[6]-10-[0]$ は加熱しても溶解しなかった。すなわち、 $[m]-l-[n]$ 型カスケード分子は完全双頭型でなければヒドロゲル化しないことがわかった。 $[6]-10-[6]$ 水溶液 (0.5w/v%) の乾物の透過型電子顕微鏡写真によれば、双頭型カスケード分子は繊維構造 (径 5~10nm) を形成していることがわかった (Fig. 2)。



Fig.2 Transmission Electron Micrograph of a dried sample from  $[6]-10-[6]$ .

単頭型両親媒性カスケード分子 $[yne]-l-[6]$  ( $l = 4 - 12$ ) の水溶液 (2w/v%) は、加熱後、室温まで放冷すると、 $l = 4$  は均一溶液のまま、 $l = 5-9$  は沈澱析出、 $l = 10-12$  は加熱しても溶解しなかった。ところが硝酸銀を加えた加熱溶液 ( $l = 4 - 9$ ) を放冷すると、 $l = 4-7$  は均一水溶液のままであり、 $l = 8-10$  はヒドロゲルを形成、 $l = 11-12$  は沈澱を生じた。ただし、 $l = 8-10$  のヒドロゲルの形成は、 $Ag^+/[yne]-l-[6]$ モル比 = 1 ではゲルはまだ見られず、1.5 - 2.0 に至って初めてヒドロゲルを形成した。

このゲル形成 $Ag^+ [yne]-l-[6]$  ( $l = 8, 9$ ) の $^1H$ NMRを取ったところ、末端アセチレン基のメチンプロトンピーク (3重線) が消失しており、 $Ag^+$ イ

オン添加によりプロトンが解離してアセチリドイオンになっていることが示された。また、この水溶液 (0.5w/v%) の乾物の透過電顕写真も双頭型カスケード分子 (Fig. 2) と同様な繊維構造形成を示した (Fig. 3)。

これらの結果より、 $Ag^+$ イオンは単頭型両親媒性カスケード分子 $[yne]-l-[6]$ の $[yne]$ 部アセチレンのプロトンを解離させてアセチリドイオンとして親水性双頭型と類似条件とすることにより、ヒドロゲルを形成するものと考えた。

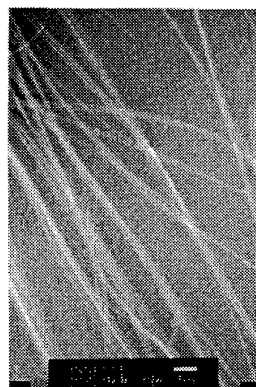


Fig.3 Transmission Electron Micrograph of a dried sample from 3(n=9) and  $AgNO_3$

#### 【参考文献】

1. P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.
2. G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, and L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8458.

#### 【発表状況】

1. 「高分子ゲル」生活工学研究, **4** (2), 304-309 (2002)
2. 「分子間に働く弱い相互作用」生活工学研究, **5** (1), 168-173 (2003)
3. 「解糖における酸化還元反応」生活工学研究, **5** (2), 276-277 (2003)
4. 「両親媒性カスケード分子の合成と自己組織化」第33回構造有機化学討論会, 2003年10月, 1p047, 富山
5. 「合成色素と色」生活工学研究, **6** (1), (2004)