

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05440

研究課題名(和文) 分子設計に基づくアンビデキストラウスゲル化剤の創製とその非相溶系溶媒への応用

研究課題名(英文) Creation of ambidextrous gelators based on molecular design and application for solvents that are not soluble each other.

研究代表者

柘植 顕彦 (Tsuge, Akihiko)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80179986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水と有機溶媒の両方をゲル化できるゲル化剤(アンビデキストラウスゲル化剤)は、これまで系統的な研究例はほとんどない。そこで本研究では、グルタミン酸骨格とベンゼン環を基盤とした部位に、疎水部と親水部を導入した多様な化合物群の合成を行い、そのアンビデキストラウスゲル化特性を検討した。またベンゼン環のオルト位、メタ位、パラ位に親水基とアルキル基を導入した位置異性体を複数合成した。その結果、特定のアルキル鎖長を持つ位置異性体に注目するとパラ体では、アンビデキストラウスゲル化特性を示したが、メタ体、オルト体は示さなかった。この理由として分子形状に依存した溶解性、及び分子の集合特性が考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで多種多様なヒドロゲル化剤、オルガノゲル化剤が知られているが、水と有機溶媒の両方をゲル化することのできるアンビデキストラウスゲル化剤は、非常に限られている。また報告されているアンビデキストラウスゲル化剤の分子の多くは、複雑な構造であり、分子構造とゲル化能との相関関係は全く分かっていない。これに対し本研究で明らかにしたアンビデキストラウスゲル化剤は比較的簡単な構造を持つ。このような分子設計に基づくボトムアップ的な系統的なアンビデキストラウスゲル化剤の合成により、分子構造とゲル化特性との詳細な相関関係を提示することが可能となり、非常に独創的な学術的研究を遂行することができた。

研究成果の概要(英文)：In contrast of numerous numbers of organogelators and hydrogelators reported so far the ambidextrous gelators capable of gelating organic solvents and water are very limited. The glutamate-based amphiphilic compounds having one ethylene glycol unit or two ethylene glycol units exhibited an excellent ambidextrous capability. In the purpose of knowing relationship between an efficient ambidextrous gelator and its molecular shape we have prepared the amphiphiles consisting of the benzene ring to which the hydrophobic part and the hydrophilic part are connected via ortho, meta, and para positions. In the glutamate-based amphiphilic compounds it has been found out that ambidextrous gelation properties are completely different among structural isomers (positional isomers). The meta and para isomers exhibit ambidextrous gelation properties depending on the hydrophobic and the hydrophilic structures. On the contrary the ortho isomers ever prepared do not work as an ambidextrous gelator.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ゲル化剤 両親媒性化合物 水素結合 位置異性体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ソフトマテリアルが注目されている。その中でゲルは典型的なソフトマテリアルであり、物質科学の中で最も重要な分野の一つであり、ゲルのしなやかでやわらかいという特性を活用することで、新規機能性材料、あるいは生体材料の開発が可能になるものと考えられる。これまで多種多様なゲル化剤が報告されているが、それらは水をゲル化するヒドロゲル化剤と有機溶媒をゲル化するオルガノゲル化剤と大きく分類することができ、それぞれ様々な機能性を付与した「機能性ゲル化剤」としての開発研究が世界中で活発に展開されている。しかしながら、水と有機溶媒(特に非極性な有機溶媒)の両方をゲル化できるゲル化剤(アンビデキストラウスゲル化剤)は、非常に限られており、これまで系統的な研究例はほとんどない。水と非極性有機溶媒を同時にゲル化できるゲル化剤は、今後、全く新しい分野での新規機能性物質と成り得る。このような観点から分子設計に基づくボトムアップ的な手法は非常に意義あるものと言える。

2. 研究の目的

ゲル化剤は水をゲル化するヒドロゲル化剤と有機溶媒をゲル化するオルガノゲル化剤に大きく分類することができる。本研究では水と有機溶媒の両溶媒を効率良くゲル化することのできるゲル化剤(アンビデキストラウスゲル化剤)の創製を目指す。これまでのアンビデキストラウスゲル化剤に関する研究では、偶然発見されたゲル化剤や、また天然物由来の複雑な構造を持つゲル化剤が中心で、分子構造に着目した系統的な研究例はない。そこで、本研究では、水と有機溶媒のゲル化に必要な分子構造ユニットとして、1)疎水性長鎖アルキル基部位、2)親水性長鎖部位、3)水素結合部位、4)芳香族部位の四つに分け、それぞれの構造特性を考慮した分子設計に基づき、系統的なゲル化剤合成を行い、ゲル(特にアンビデキストラウスゲル)化特性について詳細な知見を得る。それらを基に、水と有機溶媒(プロトン性溶媒、非プロトン性極性溶媒、非極性溶媒)に対するゲル化能とゲル化剤分子の構造との相関関係を調べる。特に水と非極性有機溶媒を効率よくゲル化することのできる新規アンビデキストラウスゲル化剤の合成を目指している。さらに、より高性能(ここでは、より低い濃度、すなわち少ない量でゲル化が進行する)なゲル化剤の開発を行う。このようなアンビデキストラウスゲル化剤の最大の特徴は、水をゲル化するだけでなく、水と相溶性のない非極性有機溶媒もゲル化できることである。溶液状態では二層に分離する水と非極性有機溶媒(例えば、ベンゼンやトルエン)を、ここで開発したアンビデキストラウスゲル化剤を用いることで、一つのゲル層として得られることが期待できる。ゲル化剤が構築する分子ネットワーク中に、溶液状態では互いに、混ざることのない二種類の溶媒分子が共存する状態は、非常に興味を持たれる。また、このようなゲルは他に例がなく、新しい機能性を持つことも十分に考えられる。よって、この水と非極性溶媒の二成分から成る単一ゲル層の基本的な特性について明確にすることも本研究の目的としている。

3. 研究の方法

分子構成ユニットの1)疎水性長鎖アルキル基部位、2)親水性長鎖部位に着目して、グルタミン酸骨格とベンゼン環を基盤とした化合物群の系統的な合成を行い、アンビデキストラウスゲル化能を有するゲル化剤を開発する。アンビデキストラウスゲル化能発現には、水と有機溶媒に可溶であることが要求される。すなわち両親媒性的な特性が重要であることから、まずは、疎水性基と親水性基を併せ持つ化合物の合成を行う。しかしながら、同時にゲル化のためには、適度な不溶性も兼ね備えておく必要がある。そこで、具体的には種々のアルキル鎖長(n)、及び種々のエチレングリコール鎖長(m)の導入、またエチレングリコール鎖の数も1~3と変えて合成を行い、分子構造とアンビデキストラウスゲル化能との相関関係を明らかにする。ついで分子構成ユニットの3)水素結合部位、4)芳香族部位に着目

して、長鎖アルキル基と親水性長鎖部位を併せ持つ化合物の系統的な合成を行い、アンビデキストラウスゲル化能を有するゲル化剤を開発する。ゲル形成には分子ネットワークの形成が不可欠であり、水素結合部位、及び - 相互作用を示す芳香族部位は重要な働きをする。具体的には、アミノ酸部位として、グルタミン酸の代わりにアスパラギン酸、またはグルタミン酸にバリン、ロイシンやフェニルアラニンを結合させた部位の導入を行う。また、芳香族部位としては、ベンゼン環の代わりにナフタレン、アントラセン、ピレン部位を導入する。合成した化合物のゲル化能を調べ、それらと分子構造との相関関係を明確にする。アンビデキストラウスゲル化剤を用いることで、溶液状態では混ざることのない二成分系(例えば、水とトルエンなど)をゲル化することができる。すなわち、非相溶系の二成分(例えば、水とトルエン)が単一のゲル層として得られることが期待でき、このゲル層には非常に興味を持たれる。この構造特性について、SEM、AFM等を駆使して詳細に検討する。

4. 研究成果

本研究では、両親媒性化合物を基盤とした新規アンビデキストラウスゲル剤の開発を目的とした。まずグルタミン酸骨格とベンゼン環を基盤とした化合物群の合成を系統的に行った。ここでは分子構成ユニットの1)疎水性長鎖アルキル基部位、2)親水性長鎖部位に着目して、グルタミン酸骨格とベンゼン環を基盤とした化合物群の合成を行い、アンビデキストラウスゲル化能を有するゲル化剤を得ることができた。具体的には種々のアルキル鎖長(n)、及び種々のエチレングリコール鎖長(m)の導入、またエチレングリコールグリコール鎖の数も1~3と変えて合成を行い、分子構造とアンビデキストラウスゲル化能との相関関係を明らかにすることができた。ついで分子の形状(構造異性体)とアンビデキストラウスゲル化能との相関関係について調べた。具体的には、疎水基と親水基を併せ持つ二置換ベンゼン型の化合物において、オルト、メタ、パラ異性体をそれぞれ合成し、その形状に着目して、ゲル特性を明確にした。またグルタミン酸骨格、アスパラギン酸骨格以外の主骨格と芳香環を基盤とした化合物群の合成とゲル化特性を調べた。ここでは分子構成ユニットの3)水素結合部位、4)芳香族部位に着目して、長鎖アルキル基と親水性長鎖部位を併せ持つ化合物の系統的な合成を行い、アンビデキストラウスゲル化能を有するゲル化剤を開発した。ゲル形成には分子ネットワークの形成が不可欠であり、水素結合部位、及び - 相互作用を示す芳香族部位は重要な働きをする。具体的には、アミノ酸部位として、グルタミン酸にバリン、ロイシンやフェニルアラニンを結合させた部位の導入を行った。また、芳香族部位としては、ベンゼン環の代わりにナフタレン、アントラセン、ピレン部位も導入した。合成した化合物のゲル化能を調べ、それらと分子構造との相関関係を明確にできた。次に非相溶系二成分から成る単一ゲル層の特性解明を行った。アンビデキストラウスゲル化剤を用いることで、溶液状態では混ざることのない二成分系(例えば、水とトルエンなど)をゲル化することができた。すなわち、非相溶系の二成分(例えば、水とトルエン)が単一のゲル層として得られる、このゲル層の構造特性について、SEM、AFM等を用いて詳細に検討した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tsuge, A., Hashimura, D., Ikenoue, H., Araki, K.	4. 巻 51
2. 論文標題 Control of Ambidextrous Gelation Properties by the Molecular Shape in Terms of Positional Isomers.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 870-872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuge A., Suehara, S., Takemori Y., Nakano, M., Araki K.	4. 巻 50
2. 論文標題 Formation of Organogel In Situ Based on a Dynamic Imine Bond	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1091-1094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuge, A.	4. 巻 79
2. 論文標題 Development of organogelators and ambidextrous gelators based on molecular design.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 300-310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaiishi.79.300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuge A., Koretsune Y., Araki K.	4. 巻 6
2. 論文標題 Preparation and Properties of Ambidextrous Gelators Having Ethanolamine Moiety	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 13468-13471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202103016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiko Tsuge, Shinnosuke Matsumoto, Daiki Hashimura, Koji Araki	4. 巻 61
2. 論文標題 Development of novel aromatic ambidextrous gelators based on molecular design.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.151501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiko Tsuge, Ryota Kamoto, Daisuke Yakeya, Koji Araki	4. 巻 5
2. 論文標題 Gelating Abilities of Two-Component Systems of Catecholic Derivatives and a Boronic Acid.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels5040045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計15件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tsuge, A., Nakano, M., Araki, K.
2. 発表標題 Adhesion of Polymer Gels by Formation of Supramolecular Aromatic Gel at their Interface.
3. 学会等名 International symposium on novel aromatic compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋村 大輝, 池之上 春陽, 荒木 孝司, 柘植 顕彦
2. 発表標題 位置異性体に着目したアンビデキストラウスゲル化特性の制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木 孝司, 中野 正貴, 柘植 顕彦
2. 発表標題 界面での化学反応により誘起される超分子ゲル形成に基づくアガロースゲルの接着
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野正貴、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 動的共有結合を駆動力としたゲル化システムの構築
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹本一晴、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 電荷移動錯体型ゲル化システムの構
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋村大輝、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 親水性及び疎水性を併せ持つ低分子ゲル化剤の合成と特性評価
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮石理沙、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 1,2,3-トリアゾール部位を有するゲル化剤の合成とその特性
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安部克典、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 ポリイオンコンプレックス型ゲル化剤の合成と特性評価
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本田真稔、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 ポリマー型アンビデキストラウスゲル化剤の合成とその特性
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野正貴、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 動的共有結合を利用した新規オン-オフ型ゲル化システムの構築
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 是恒佳秀、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 エタノールアミン型アンピデキストラウスゲル化剤の合成とその特性評価
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋村大輝、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 アスパラギン酸骨格を基盤としたアンピデキストラウスゲル化剤の合成とその機能評価
3. 学会等名 第14回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野正貴、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 動的共有結合を利用した新規オン-オフ型ゲル化システムの構築
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本伸之輔、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 グルタミン酸骨格を基盤としたアンピデキストラウスゲル化剤の合成とその特性
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本伸之輔、荒木孝司、柘植顕彦
2. 発表標題 分子設計に基づいたアンピデキストラウスゲル化剤の合成とその特性
3. 学会等名 第13回有機電子系シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関