

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05480

研究課題名(和文)ゲル化に伴い接着能、及びコーティング能を発現する機能性有機材料の創製

研究課題名(英文) Development of functional organic materials showing adhesive or coating ability with gelation.

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゲル化に伴う接着能やコーティング能について検討した。それらの関連研究として、外部刺激応答型ゲル化剤について調べた。具体的にはグルタミン酸アミド部位にフェロセンを導入した酸化還元型ゲル化剤を合成した。酸化還元応答の評価を行うため、調製したゲルに酸化剤を添加するとゲルが崩壊し、この状態に還元剤を添加するとゲルの再形成が確認された。これはフェロセンのFe²⁺とFe³⁺間の酸化還元反応が起きていることに起因している。またクマリン部位を有するゲル化剤についても検討した。置換位置の異なる二種類のクマリンカルボン酸誘導体の合成を行ったところ、一方の誘導体はゲルを形成しなかった。

研究成果の概要(英文)：In this research organogelator candidates which consist of the ferrocene unit have been prepared. It has been suggested that two amino acid residues in the structure are necessary to form a stable organogel. Addition of an oxidizing agent such as NaClO induces the collapse of the gel, and reproduction of the gel was observed by addition of a reducing agent such as glutathione. It has been found out that the on-off switching of gel formation can be achieved by red-ox reaction. Two kinds of glutamaic acid-based coumarin derivatives show a quite different trend against gelation in organic solvents in terms of inter- or intramolecular hydrogen bonds involved. It has been found out that addition of the valinate structure into the coumarin derivative could improve its gelation ability.

研究分野：構造有機化学

キーワード：ゲル 酸化還元 水素結合

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。これは、コロイドや高分子、液晶、エマルジョン、膜などの分子性物質群の総称であり、ソフトマターとも呼ばれている。その中でゲルは、典型的なソフトマテリアルであり、物質科学の中でも最も重要な分野の一つである。ゲルは、主にコロイド粒子や低分子が無限につながって網目構造となることによってできる凝集性ゲルと高分子鎖をとどこどころ架橋点でつなぐことによってできる高分子ゲルに分類できる。特に、前者では、小分子が非結合性分子間相互作用（例えば、静電的相互作用、水素結合、双極子-イオン結合等）によって繊維性自己集合体を形成し、ネットワーク化することでゲルが構築される。このような観点から様々な構造を有するゲル化剤が報告され、分子構造とゲル化挙動の相関関係について明らかにされつつある。このようなゲルのしなやかでやわらかいという特性に基づいた種々多様な機能性材料、あるいは生体材料への適用が非常に期待されている。一方、弱い非共有結合性の分子間力により、複数の分子が会合し高秩序の分子集合体を形成することで新しい機能を発現させることができるという超分子という概念を基礎にした新しい研究領域が、次々と生まれている。この超分子化学の根幹をなす分野の一つが分子認識システムの開発である。これまでに、コンフォメーション変化に基づく動的特性と特異的な π 電子相互作用を示すメタシクロファン型ゲル化剤の開発を行っている。また、水素結合部位を有する β -ジケトン型配位子を合成し、そのユーロピウム錯体のゲル化能について明らかにしたしている。

2. 研究の目的

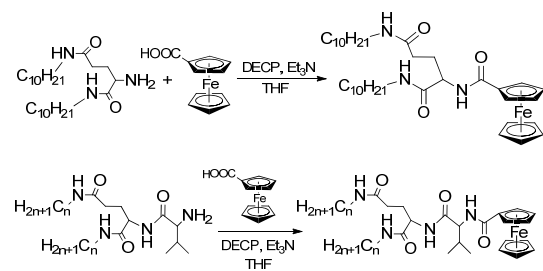
ウルシやムール貝が示す強力かつ安定な接着効果、及びポリフェノール類が示すコーティング作用は末端にカテコール残基を持つ物質の効果であることが知られている。一方、天然物由来の接着性樹脂は、強力な接着性を持つと同時に生分解性を持つことがわかっている。この接着機構を活用し、出発物質を天然物（例えば、コーヒー類から抽出したDHICAなど）に限定した環境調和型の極めて安全性が高い接着性高分子樹脂が報告されている。ゲル形成はゲル化剤分子が集合することにより生じる三次元網目構造に基づいている。さらに、一般に均一溶液がゲル状態へと変化することで体積膨張が認められている。接着性樹脂、あるいはコーティング剤においても三次元網目構造形成により、それらの特性が発揮されている。そこで、三次元網目構造という共通のコンセプトを活用した新規ゲル化剤を創製するという着想に至った。すなわち、ゲル化により接着能、あるいはコーティング能が発現される全く新しい機能性材料の構築を目指す。

3. 研究の方法

一般に、ゲル化剤として機能する有機化合物に含まれる基本構成要素は、水素結合部位と長鎖アルキル部位と考えられている。一方、自然界において安定な接着効果、あるいはコーティング能を示すのは、末端にカテコール残基を持つ物質の分泌に起因していると考えられている。そこで、これら両機能部位を併せ持つ化合物の合成を行う。次に合成したゲル化剤について、次の三点から主に検討する。1) ゲル化剤のゲル化特性を詳細に調べる。2) ゲル化特性と接着能、及びコーティング能との相関関係を明確にする。3) 温度感応性シクロファン型ゲル化剤については、温度を変えることによる構造変化に対応したゲル化能の発現、さらにそのゲル化に誘起された接着能、及びコーティング能についての知見を得る。また、上述の関連研究として刺激応答型ゲル化剤についても明らかにする。

4. 研究成果

外部刺激応答型ゲル化剤の合成について、グルタミン酸アミド部位にフェロセンを導入した酸化還元型ゲル化剤(Glu-Fc)の合成を試みた。しかし合成したGlu-Fcはゲル化を示さなかった。これはフェロセン部位が非常にかさ高い置換基であるため、ゲル化剤分子間の分子集合を阻害したためであると考えられる。そこでグルタミン酸アミド部位とフェロセンの間に新たにvaline部位を導入した化合物(Glu-Val-Fc)の合成を行った(Scheme 1)。



Scheme 1

これらは、Glu-Fcとは異なり、非常に良好なゲル化能を示した。酸化還元応答の評価を行うため、調製したゲルに酸化剤としてNaClOを添加するとゲルが崩壊し、この状態に還元剤としてGlutathioneを添加するとゲルの再形成が確認された(Fig. 1)。このメカニズムを考察するため、酸化剤および還元剤添加時の溶液のUV-visスペクトル測定を行った。この結果からフェロセンのFe²⁺とFe³⁺間の酸化還元反応が起きていることがわかり、酸化時のフェロセン部位による静電的反発がゲル形成に不利に作用していることが示唆された。さらにCV測定の結果からもフェロセンに由来する1電子酸化還元も確認された。

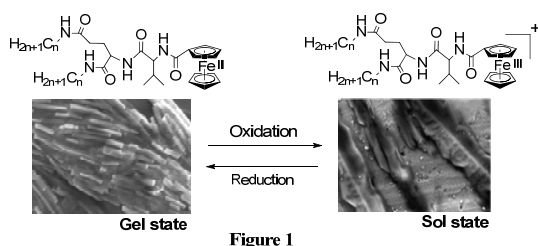
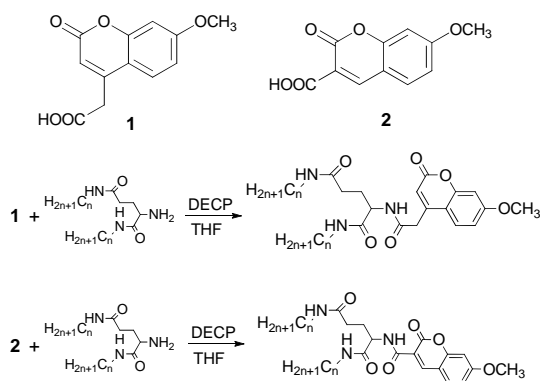


Figure 1

グルタミン酸骨格を基盤としたクマリン部位を有するゲル化剤の合成を行った (Scheme 2)。



Scheme 2

置換位置の異なるクマリンカルボン酸誘導体の合成を行い、Glu-coumarin-3-carboxamide 誘導体と、Glu-coumarin-4-acetamide 誘導体のゲル化能を検討した (Fig. 2)。Glu-coumarin-3-carboxamide 誘導体はいずれの誘導体もゲルを形成しなかった。この原因はグルタミン酸のアミド部位とクマリンの環状エステルのカルボニル部位で分子内水素結合を形成しているためであり、IR スペクトル測定によってもこのことが確認された。一方、Glu-coumarin-4-acetamide 誘導体は分子内で水素結合を形成しないためいくつかの溶媒でゲルの形成が確認された。さらにゲルを形成しなかった Glu-coumarin-3-carboxamide 誘導体に valine 部位を導入した Glu-Val-coumarin-3-carboxamide 誘導体の合成を行い、ゲル化能の評価を行ったところ、ベンゼン、トルエン、THF などの溶媒で良好なゲル化能を示した。valine 部位の導入により、グルタミン酸のアミド部位が非常に効果的にゲル形成に寄与していることが確認された。

グルタミン酸部位にトリアゾール骨格を導入した金属イオンの検出を目的としたゲル化剤の合成と特性評価について検討した。Glu-triazole 誘導体、Glu-Val-triazole 誘導体、アントラセン部位を導入した Glu-Val-triazole 誘導体の合成を行った。

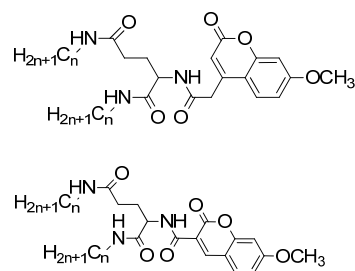


Figure 2

Glu-triazole 誘導体はゲル化を示さなかったが、valine 部位を導入した化合物はゲル化を確認できた (Fig. 3)。これらのゲルに対し種々の金属イオンを添加すると Hg^{2+} イオン添加時のみゲルの崩壊が確認できた。また、アントラセン部位を有する化合物は Hg^{2+} イオン添加時のみゲルの崩壊とともに蛍光強度の低下が観測された。アントラセン部位を有する Glu-triazole 誘導体に関して、 Hg^{2+} イオン添加量を変化させた UV-vis スペクトル測定および蛍光スペクトル測定結果から、 Hg^{2+} イオンと Glu-Val-triazole 誘導体の錯形成比を Job plot によって求めると Hg^{2+} イオンに対し Glu-Val-triazole 誘導体が 1 : 2 で錯形成していることが確認できた。この錯形成により分子間の水素結合や π - π 相互作用が阻害され、分子集合ができなくなったものと考えられる。

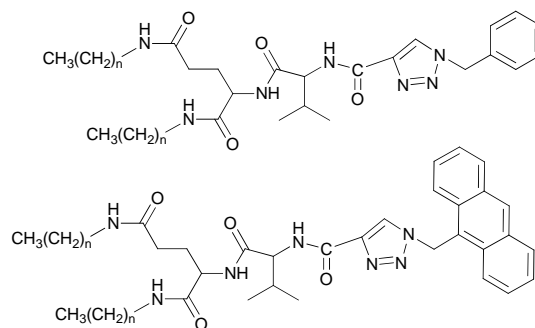


Figure 3

ここでは、アミド基やウレア基、グルタミン酸アミド部位を有する β -ジケトン型配位子を用いたユーロピウム錯体の合成とゲル化能の評価を行った (Fig. 4)。アミド基を有する錯体では、クロロホルム—ヘキサン混合溶媒においてのみゲル化が確認された。ウレア基を有する錯体では、クロロホルム、ベンゼン、トルエンなどの溶媒でアミド基を有する錯体と比較してより低濃度でゲル化することを確認している。しかしこれらは錯化の前駆体である β -ジケトン体ではゲル化は確認できなかった。この結果から、錯化により β -ジケトン体 4 分子の集合がゲル化に寄与しているのではないかと推測した。さらにグルタミン酸アミド部位を有するユーロピウ

ム錯体でもベンゼン、トルエン中でのゲル化が確認された。この化合物は興味深いことに、錯化の前駆体であるβ-ジケトン体でもゲル化を確認した。今回用いたグルタミン酸アミドはすべてL体のものを用いたため、化合物の分子集積に非常に有利に作用しているためであると考えられる。

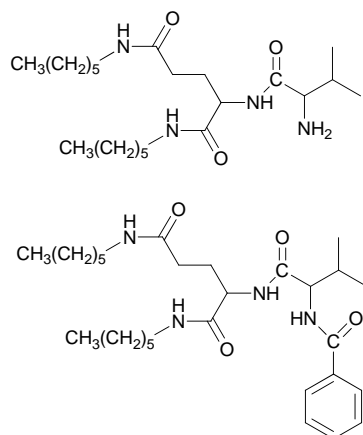


Figure 4

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計2件)

1) D.Yakeya, T.Moriguchi, A.Tsuge
On-off switching of gel formation by red-ox reaction. 査読有
Tetrahedron Letters Vol. 59, pp712-714 (2018).

2) D.Yakeya, N.Kitou, S.Kinugawa, T.Moriguchi, A.Tsuge
Design and properties of glutamic acid-based coumarin derivatives as organogelators. 査読有
Tetrahedron, Vol. 73, pp3973-3978 (2017).

〔学会発表〕(計8件)

1) 濱松千明、森口哲次、柘植顕彦、ピンセット型ゲル化剤の合成とその特性、日本化学会第97春季年会(2017)

2) 田淵大治、森口哲次、柘植顕彦、高共役化合物群の合成と構造特性の評価、日本化学会第97春季年会(2017)

3) 光本敬一、森口哲次、柘植顕彦、新規マルチヘリセン様化合物群の合成と構造特性、第28回基礎有機化学討論会(2017)

4) 焼谷大輔、森口哲次、荒木孝司、柘植顕彦、フェロセン部位を有するゲル化剤の合成とその酸化還元応答ゲル化特性 日本化学会第96春季年会(2016)

5) 嘉本峻汰、森口哲次、柘植顕彦、カテコール部位を有するゲル化剤の合成とその特性、日本化学会第96春季年会(2016)

6) 末原俊兵、森口哲次、荒木孝司、柘植顕彦、配位子型ゲル化剤の合成とそのゲル化特性、日本化学会第96春季年会(2016)

7) 嘉本峻汰、森口哲次、柘植顕彦、カテコール部位の特性を活用した有機ゲル化剤の合成とその性質、第27回基礎有機化学討論会(2016)

8) 焼谷大輔、森口哲次、柘植顕彦、クマリン及びビフェロセン部位を有するゲル化剤の合成とその特性、第27回基礎有機化学討論会(2016)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

北村 充 (KITAMURA Mitsuru)
九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10313199