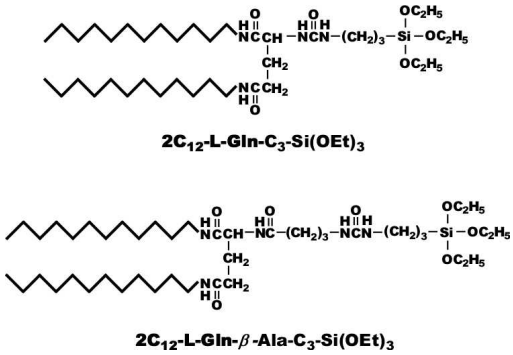
シリル化グルタミド脂質による分子ゲルの形成と重合

（熊本大院自然科学）○前田 哲・高藤 誠・伊原 博隆

【緒言】これまでに L-グルタミン酸を基本骨格とする長鎖アルキルと機能性官能基を有する両親媒性の二鎖型 L-グルタミド誘導脂質を用いた研究は多数行われてきた。グルタミド誘導脂質は有機溶媒中ではナノファイバー状の会合体を形成し，この繊維状会合体が互いに絡み合い，ネットワーク構造を形成することで溶媒をゲル化させることが知られている。この主な要因として，静電相互作用，水素結合，ファンデルワールス力などの分子間相互作用が考えられる。この 3 次元ネットワーク構造は，繊維の細さがサブミクロンからナノサイズであることから，その表面積が広く，空隙も大きいという特徴がある。本研究では，このような繊維状会合体からなる３次元のネットワーク構造に着目し，このネットワーク構造の安定化ならびに機能化を目的とし，分子内に架橋部位を導入したグルタミド脂質の合成ならびにゲル状態における架橋反応について，さらにネットワーク構造の安定性の評価を行ったので報告する。



Scheme $2C_{12}$-L-Gln-C_3-Si(OEt)$_3$ and $2C_{12}$-L-Gln-β-Ala-C_3-Si(OEt)$_3$.

【実験および結果と考察】N,N'-ジドデシル-L-グルタミドと N^1,N^5-ジドデシル-N^2-(3-アミノ)プロピル-L-グルタミドをそれぞれイソシアン酸 3-（トリエトキシシリル）プロピルと反応させ，$2C_{12}$-L-Gln-C_3-Si(OEt)$_3$ (Lipid1)$2C_{12}$-L-Gln-β-Ala-C_3-Si(OEt)$_3$ (Lipid2)を得た (Scheme)。これらの脂質の各溶媒におけるゲル化能を調べたところ，Lipid1 は Lipid2 と比べ様々な溶媒に溶解し，ゲル化することがわかった（Table1）。ゲル化した物を架橋させるために TFA と少量の水を加え，ボルテックスでかき混ぜた後，20 ˚C で 24 時間静置した。架橋の進行状況は IR 並びに ^{29}Si-NMR を用いて確認した。IR スペクトルを測定した結果，Si-O-C_2H_5 由来のピーク（1104 and 1080 cm^{-1}）が消失し，Si-O-Si 由来のピーク（1106 and 1038 cm^{-1}）が確認されたことからカップリング反応が進行していることが確認された。また，^{29}Si-NMR より，架橋前は Si-O-C_2H_5 由来のピーク（-46.4 ppm）のみ観測されたが，架橋後には Si(OSi)(OH)$_2$（-48.7 ppm），Si(OSi)$_2$(OH)（-58.4 ppm），Si(OSi)$_3$（-67.0 ppm）由来のピーク 3 本が観測された。このことからも反応が進行していることがわかる。次に架橋前後のベンゼンゲルを凍結乾燥することで得られたキセロゲルを SEM 観察した結果，重縮合反応の影響を受けることなく同様の繊維状ネットワーク構造が観察された（Fig.1）。本報告では，繊維状ネットワーク構造の安定性についても述べる。

Table1 Gelation properties of before and after polycondensation

solvent	$2C_{12}$-L-Gln-C_3-Si(OEt)$_3$			$2C_{12}$-L-Gln-β-Ala-C_3-Si(OEt)$_3$		
	Before		After	Before		After
n-hexane	G_C	➡	G_T	I	➡	-
anisole	G_C	➡	G_T	G_C	➡	S
benzene	G_C	➡	G_T	G_C	➡	G_T
chloroform	S	➡	G_T	S	➡	S
ethyl acetate	G_T	➡	G_T	I	➡	-
1-butanol	S	➡	S	S	➡	S
ethanol	S	➡	S	S	➡	S
methanol	G_T	➡	G_T	I	➡	-
DMF	G_C	➡	G_T	G_C	➡	G_T
acetonitlile	I	➡	-	I	➡	-

※ G_C:Clear gel, G_T:Turbid gel, S:soluble, I:insoluble

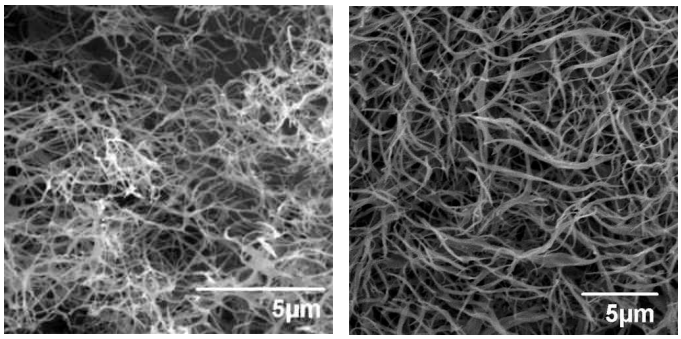


Fig.1 SEM images of before (left) and after (right) polycondensation.