

固体？ 液体？ ゲルのはなし

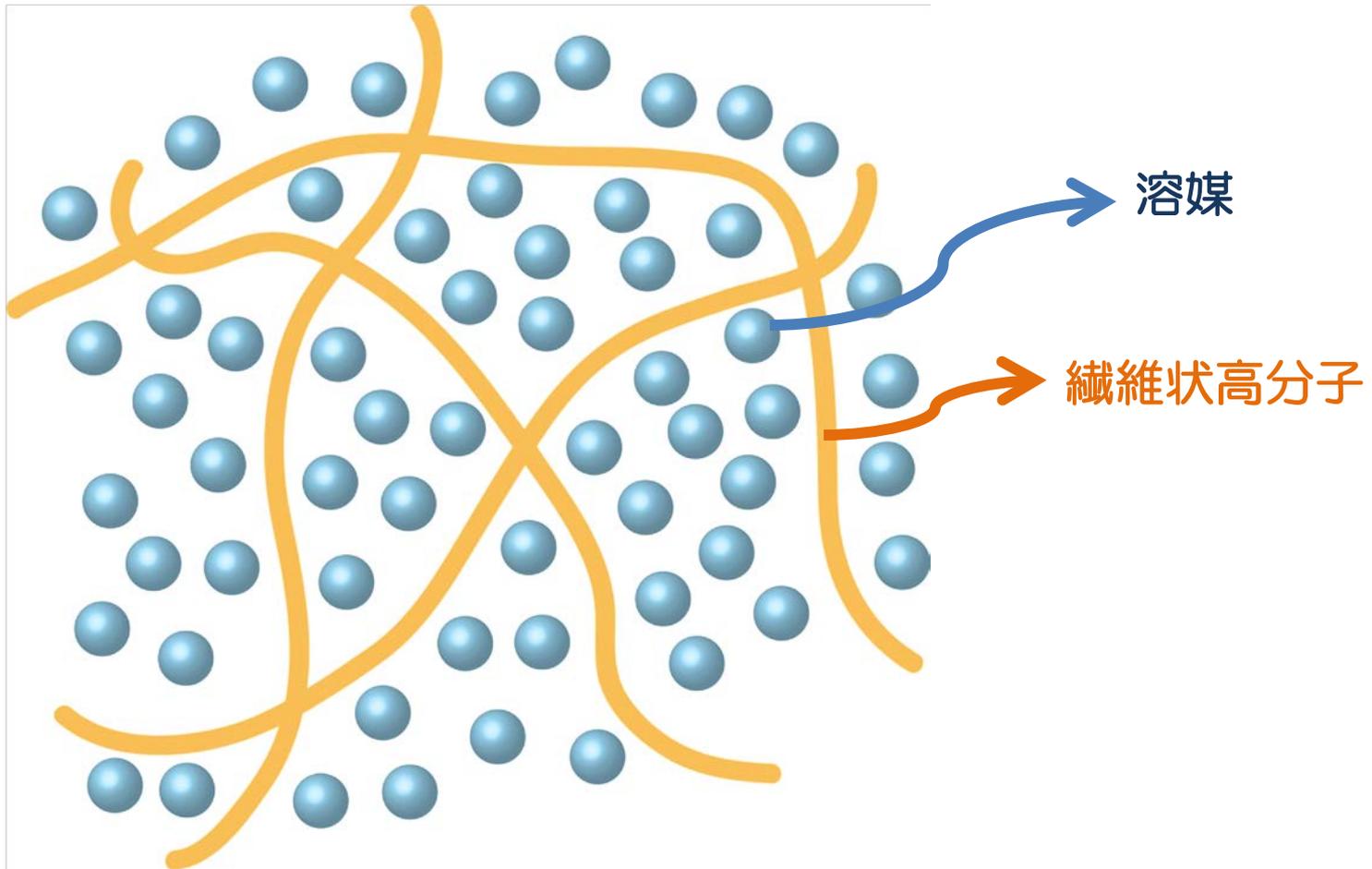
静岡大学

山中 正道



ゲルとは？

三次元網目構造をもつ高分子に溶媒（水）が取り込まれたもの



ゲルの定義

「コロイド液体（ゾル）が流動性を失った状態」

レオロジーの世界（工業調査会）

「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体」

新版高分子辞典（朝倉書店）

少しだけ意味が分かってきた？

紐のような高分子のネットワークの中に液体が閉じ込められたもの

固体と液体

固体：分子などの粒子が密に詰まって自由に動けない状態

液体：構成する分子の相対位置は自由に変化できる

ずり弾性率（剛性率）：せん断に対する変形のしにくさ

固体は 10^{10} Pa

液体は 0 Pa

ゲルのずり弾性率は、 $10^3 \sim 10^5$ Pa

ゲルは、**固体っぽい液体**（液体っぽい固体）

ゲルの性質を示す指標

粘弾性：粘性と弾性の両方を合わせた性質

全ての物質が持つ性質だが、一方の性質が高く発現するともう一方は無視できる

粘性：液体の性質

弾性：固体の性質

ゲルは粘性（液体の性質）と弾性（固体の性質）を併せ持つ

動的粘弾性：

ゲルの固体的な性質を示す貯蔵弾性率（ G' ）

ゲルの液体的な性質を示す損失弾性率（ G'' ）

ゲル： $G' > G''$

ゾル： $G' < G''$

超分子ゲルのはなし



超分子化学

超分子 (supramolecule) :

複数の分子が共有結合以外の結合により秩序だって集合した化合物

Jean-Marie Lehn (Nobel Prize, 1987)

超分子化学の幕開け :

C. J. Pedersen (Nobel Prize, 1987) によるクラウンエーテルの開発 (1967)

結合

共有結合

原子同士で互いの電子を共有することによって生じる化学結合

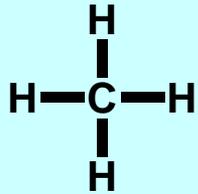
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ 例えば、メタンのC-H結合は、**439 kJ/mol**

非共有結合

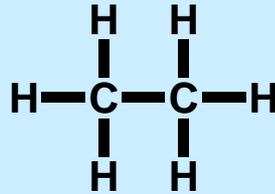
水素結合

電氣的に陽性な水素と電氣的に陰性な原子（窒素や酸素）の間に働く親和力、そのエネルギーは**10~30 kJ/mol**

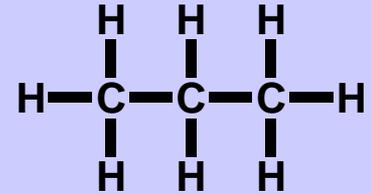
分子量と沸点



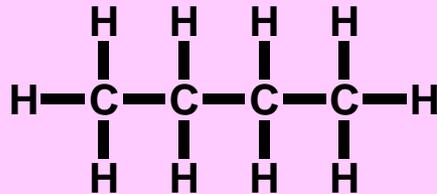
メタン (CH₄)
分子量: 16
沸点: -162度



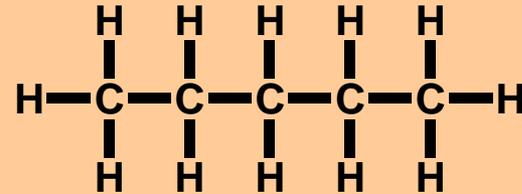
エタン (C₂H₆)
分子量: 30
沸点: -89度



プロパン (C₃H₈)
分子量: 44
沸点: -42度



ブタン (C₄H₁₀)
分子量: 58
沸点: -1度



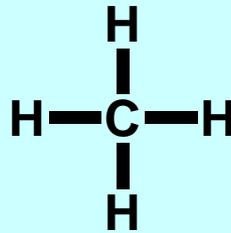
ペンタン (C₅H₁₂)
分子量: 72
沸点: +36度

分子量が大きくなると沸点が高くなる

水の沸点はなぜ高い

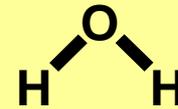
「メタン」と「水」は、似たような分子量なのに沸点は大きく異なる

これは、**水素結合**という弱くて強い力が働いているから



メタン (CH₄)
分子量: 16
沸点: -162度

<<

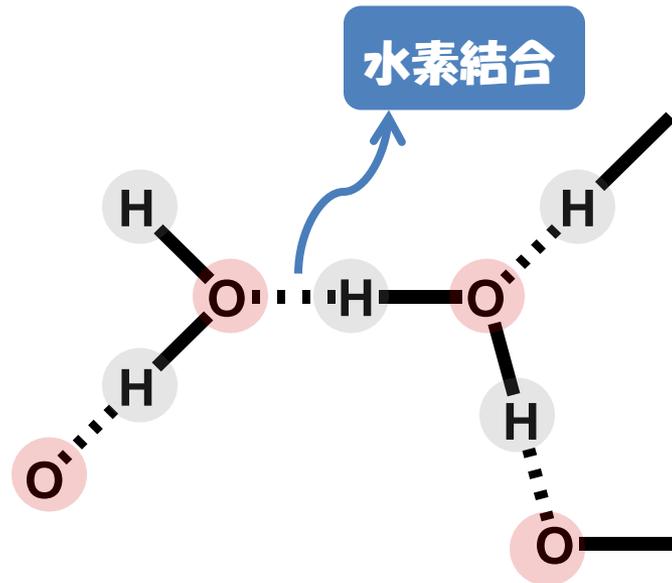


水 (H₂O)
分子量: 18
沸点: +100度

水素結合

電子が豊富な酸素原子は、

他の分子の電子が不足している水素原子に電子を与える

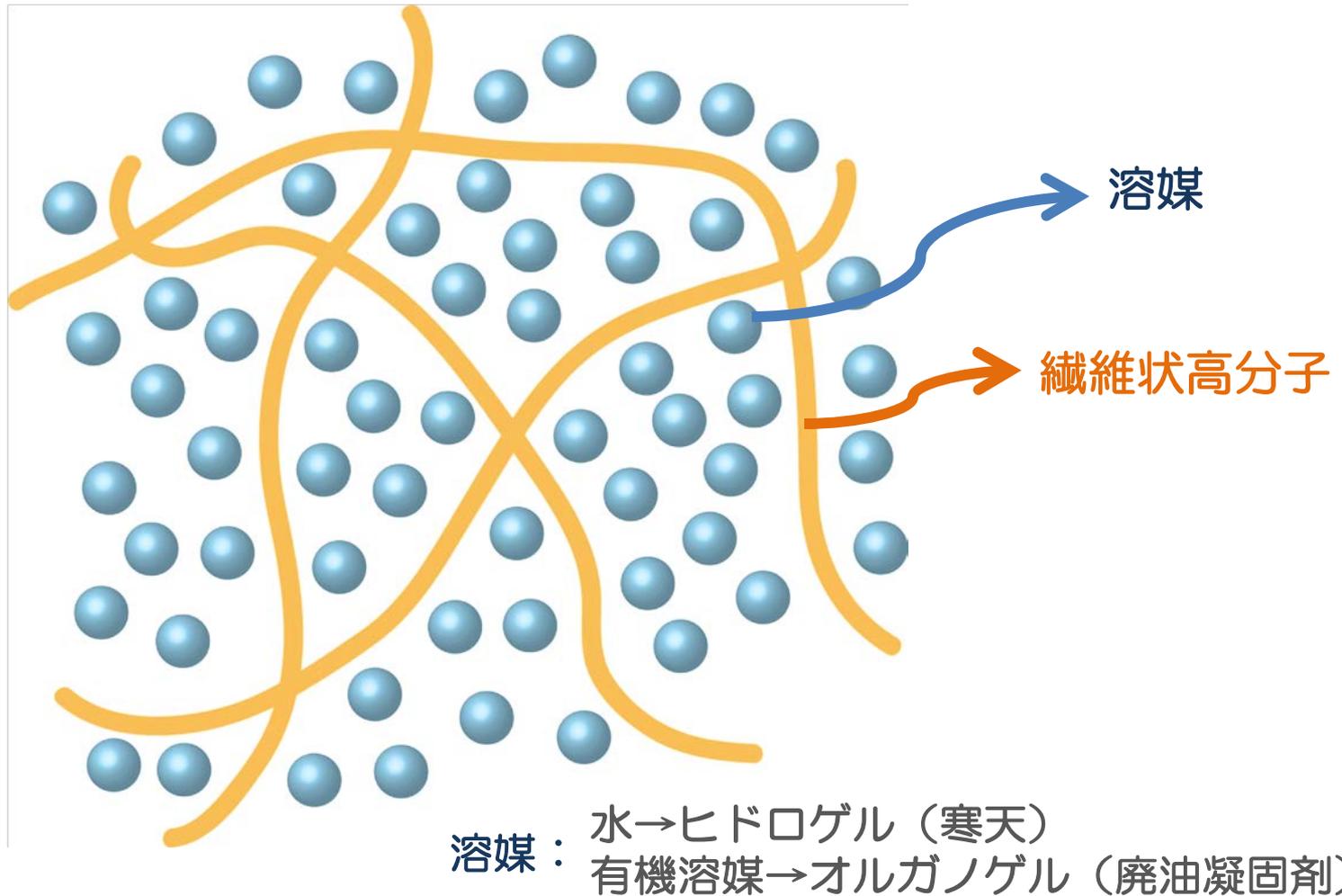


水素結合一つは弱い結合であるが、たくさん集まることで強固なものとなる。

水素結合によって水は、大きな分子のように振舞うので、沸点が100度と高温

ゲルとは？

ゲル：三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体



ゲルの分類

化学ゲル：一次元の繊維状分子が**共有結合**で連結されている

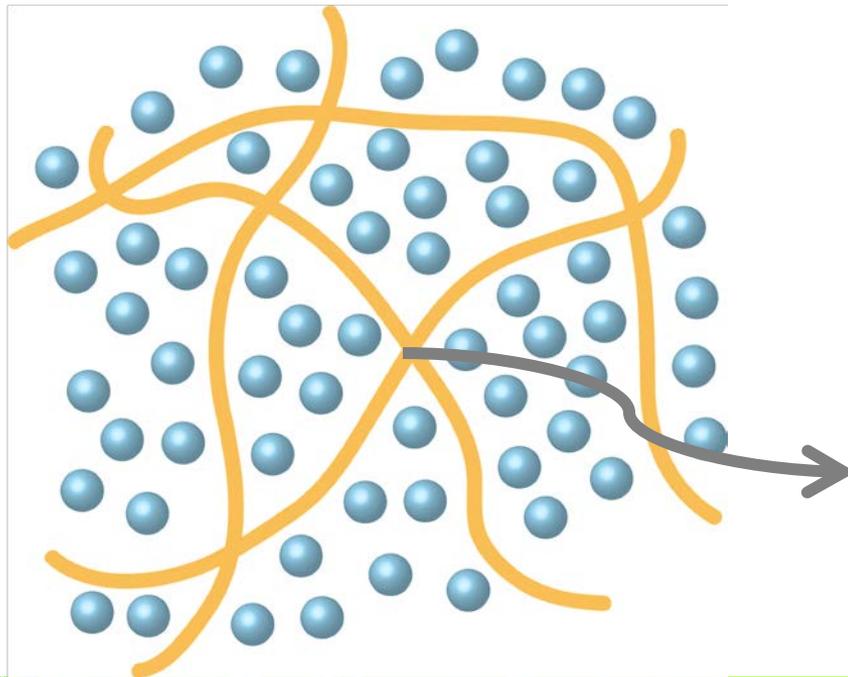
例：紙おむつの吸収材、ソフトコンタクトレンズ

共有結合は強い結合

物理ゲル：一次元の繊維状分子が**非共有結合**で連結されている

例：寒天、ゼラチン

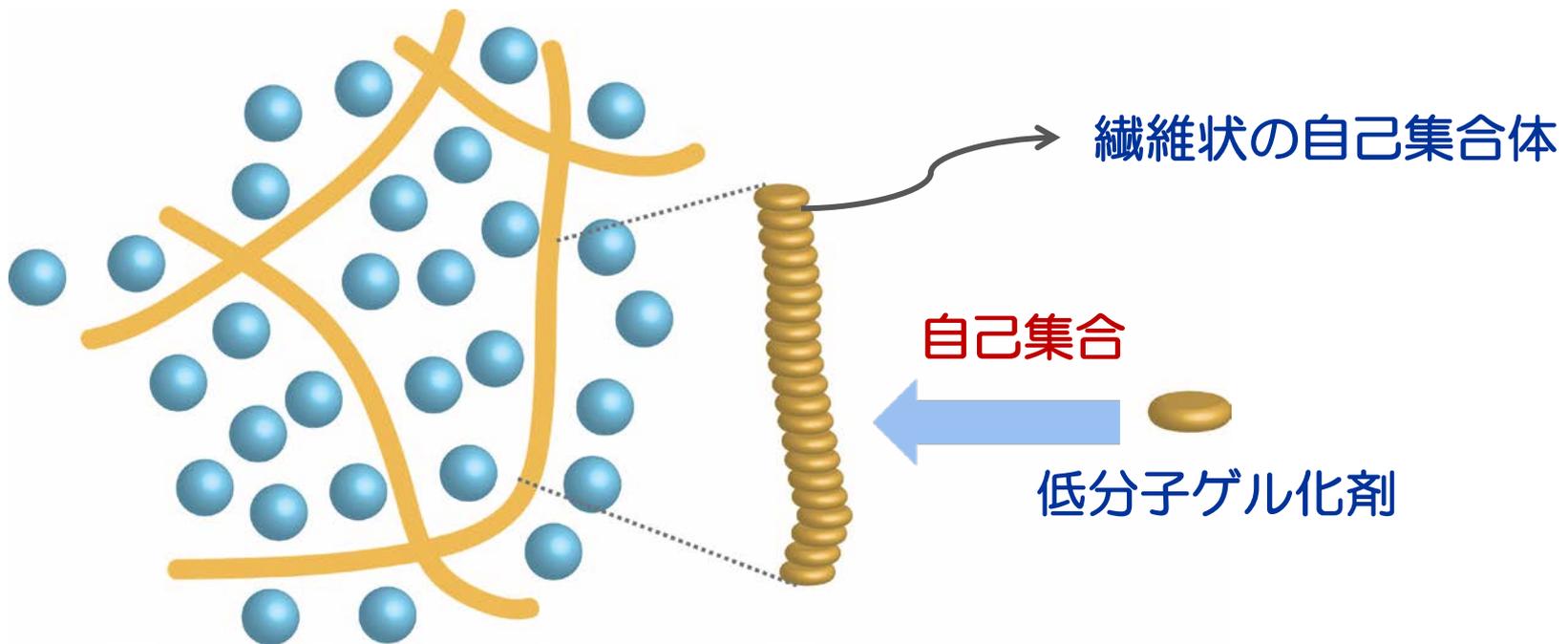
非共有結合は弱い結合



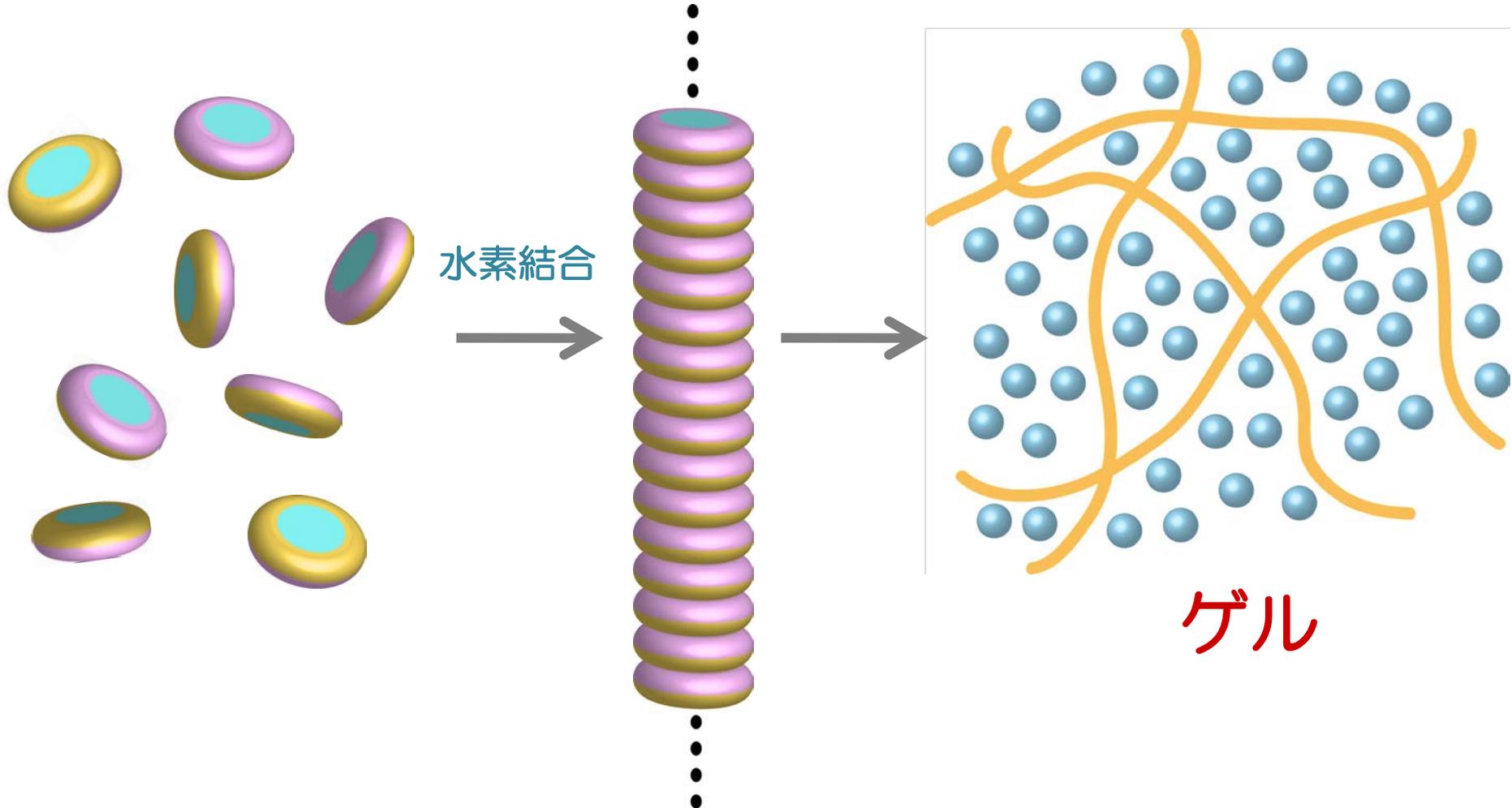
この部分の結合様式で
化学ゲル、**物理ゲル**に分類

超分子ゲルとは？

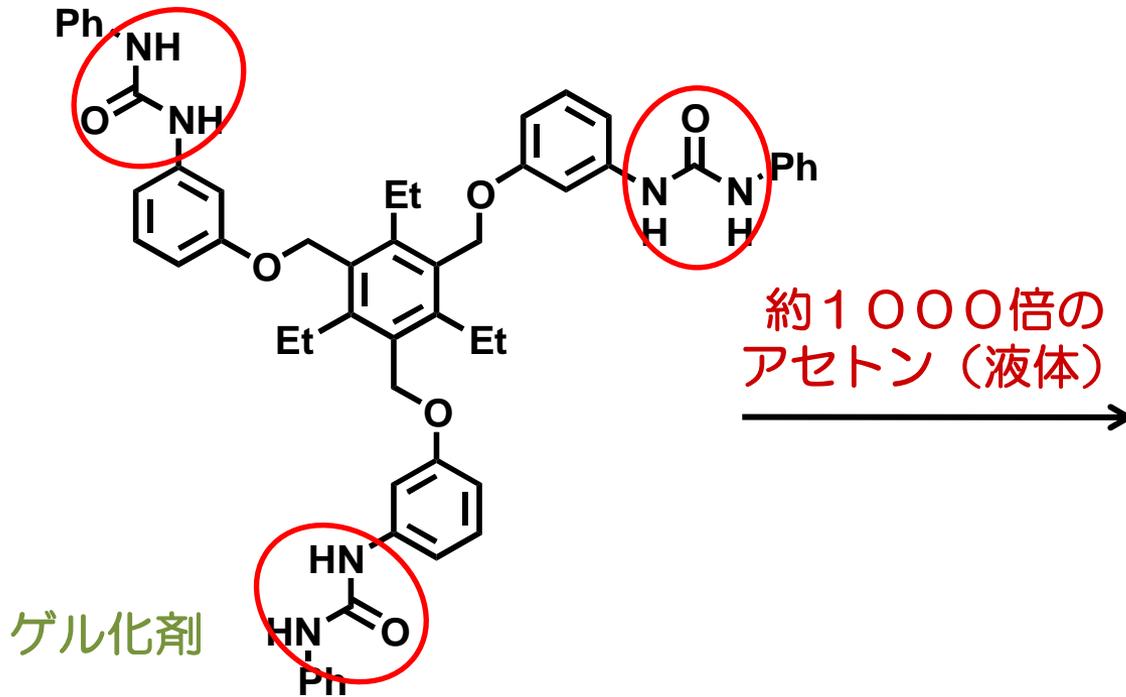
超分子ゲル：低分子ゲル化剤の自己集合によって形成される物理ゲル



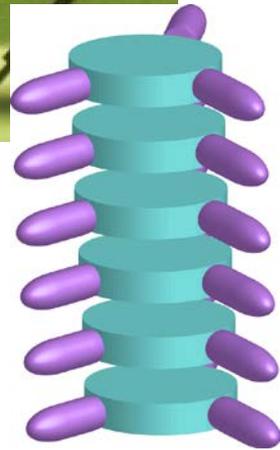
水素結合でゲル



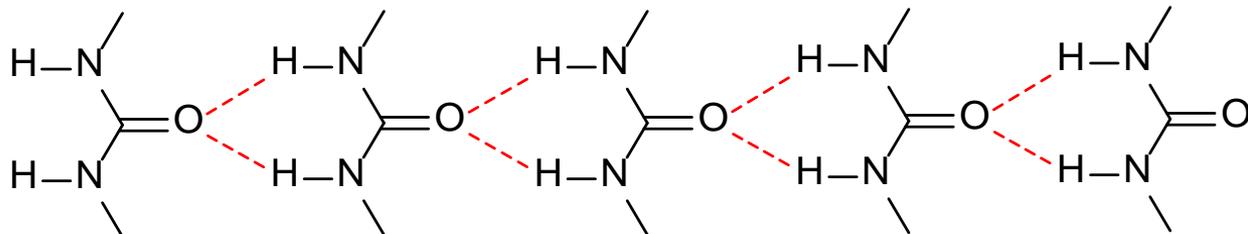
水素結合をつかってゲル



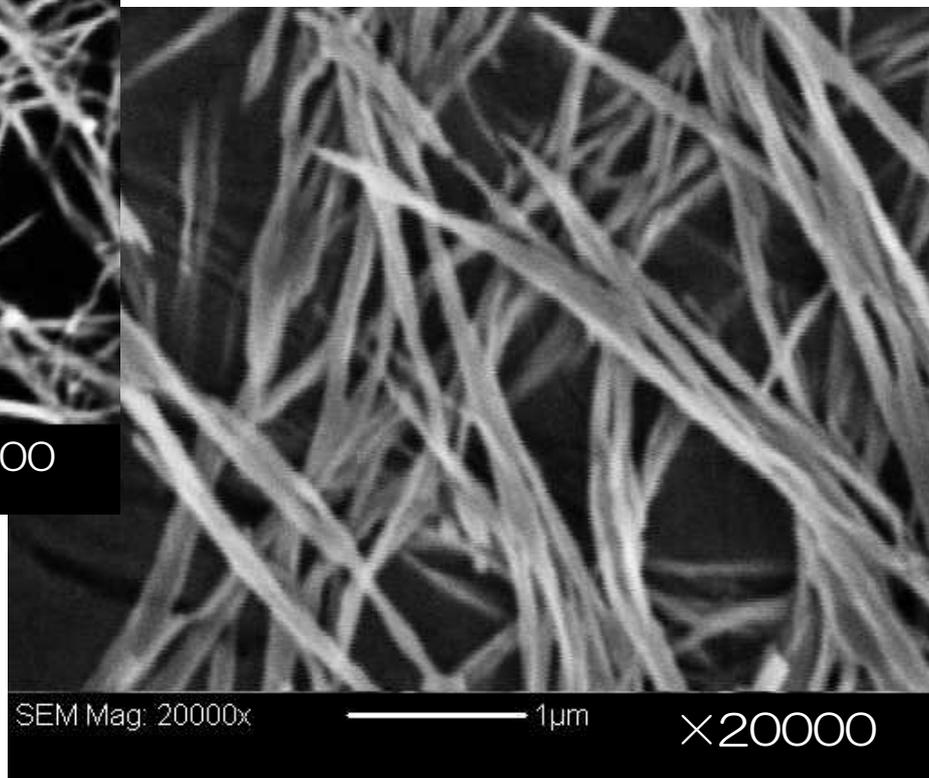
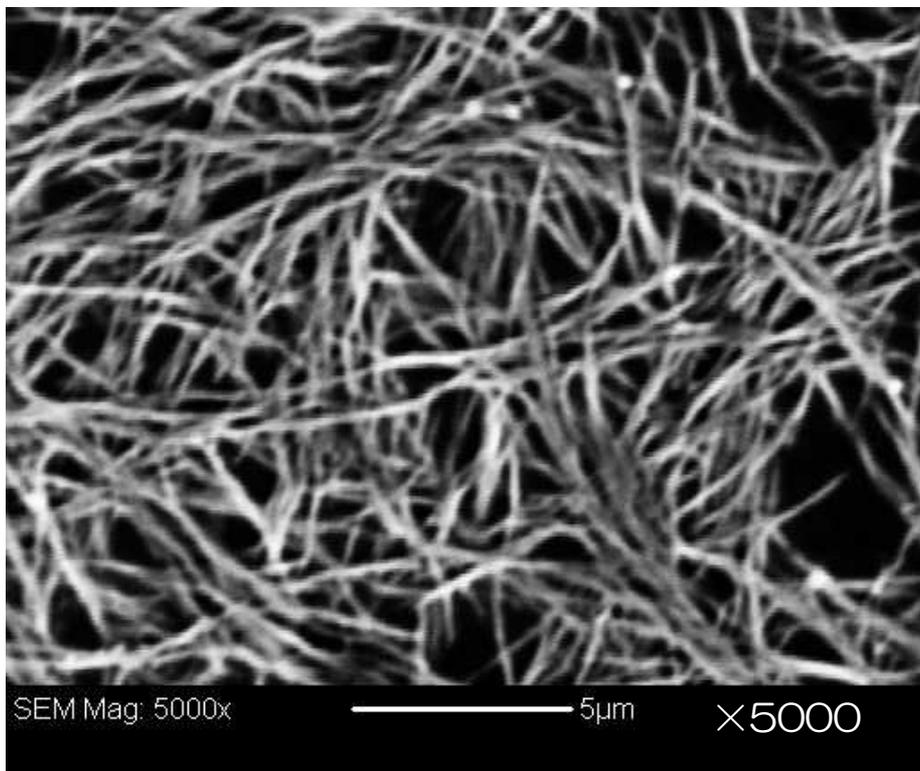
超分子ゲル



尿素の分子間水素結合



電子顯微鏡圖像



SEM images of xerogel

アニオン応答による相転移



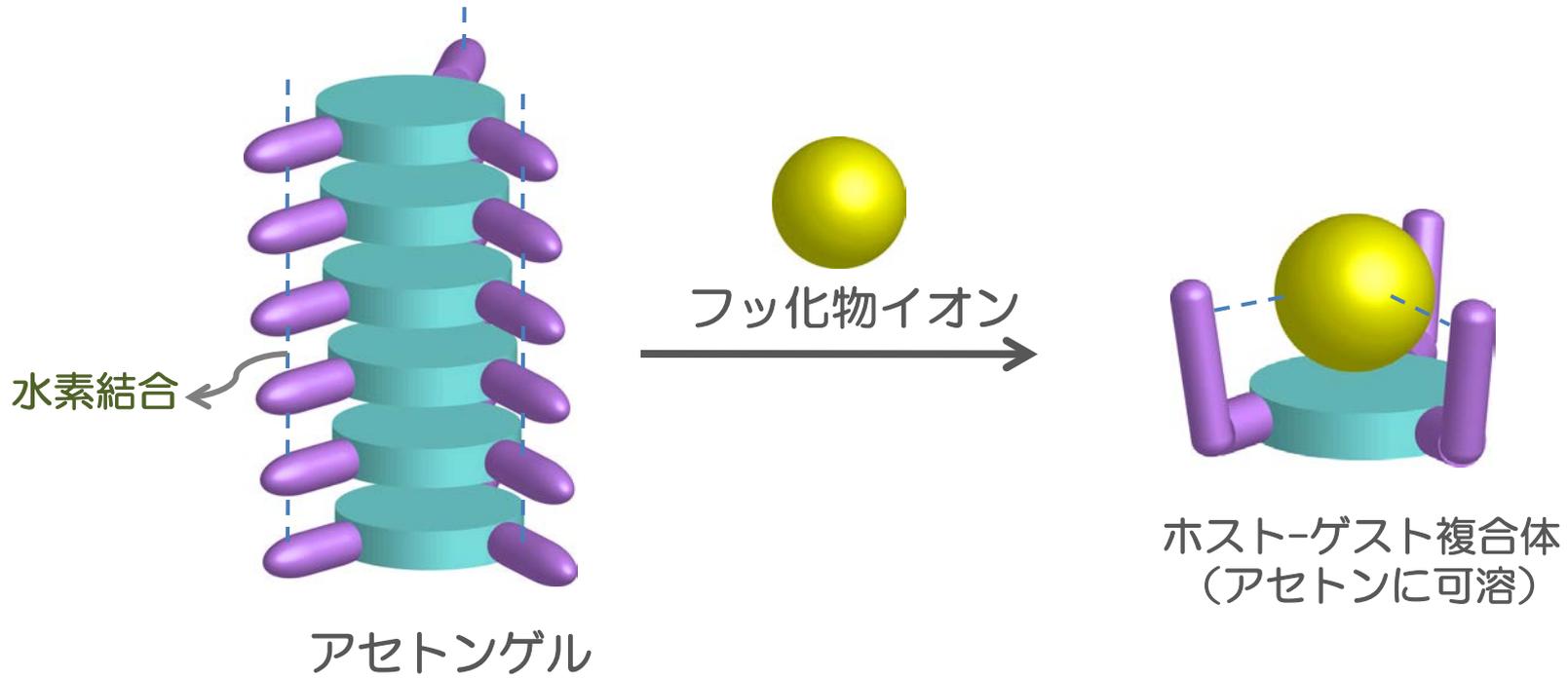
アセトンゲル



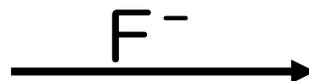
アセトンゲル + フッ化物イオン

フッ化物イオンを加えることでゲル→ゾルへの相転移が進行

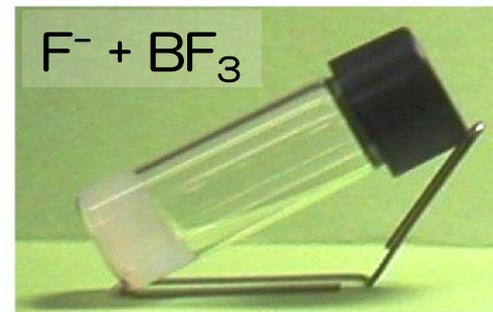
ゲルはなぜ溶ける？



分子の三次元構造が変化



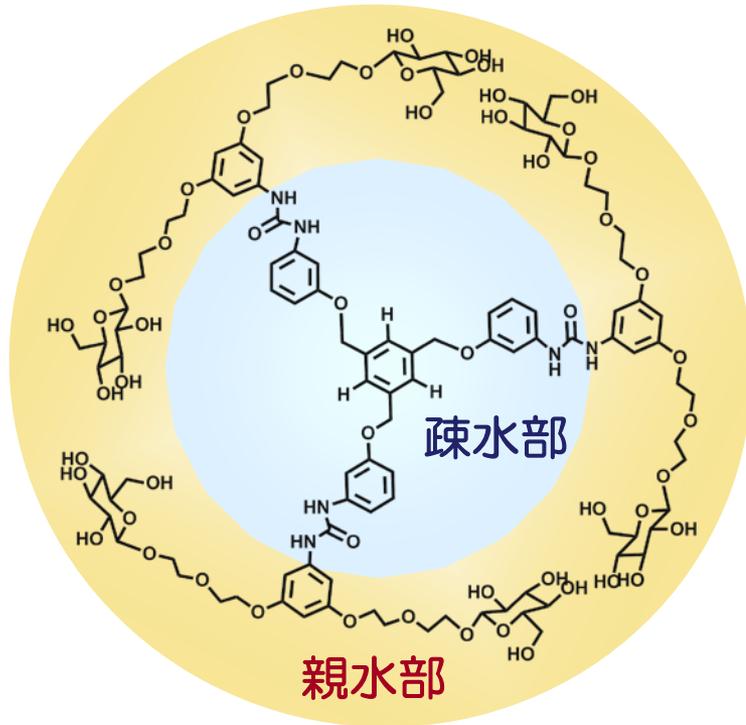
再ゲル化



Moss, R. A. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 134.

超分子ヒドロゲル

オルガノゲルからヒドロゲルへ



両親媒性低分子

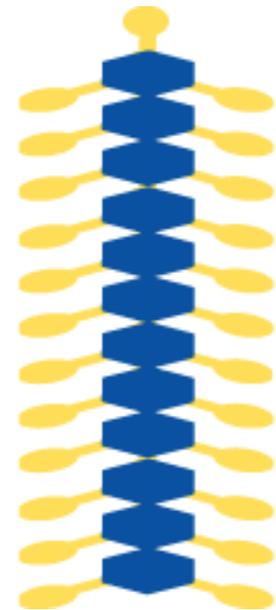
≡



自己集合

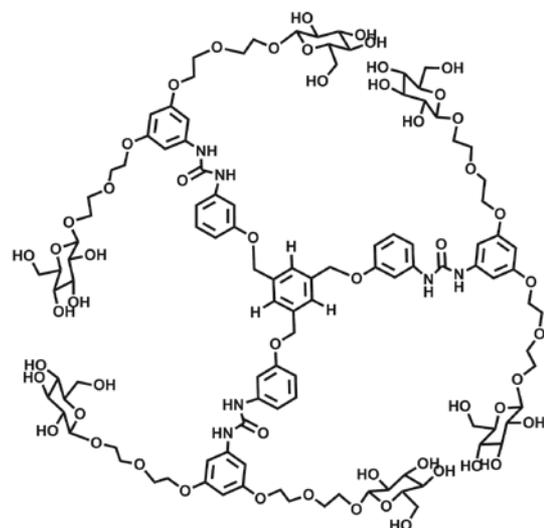


疎水性相互作用
水素結合

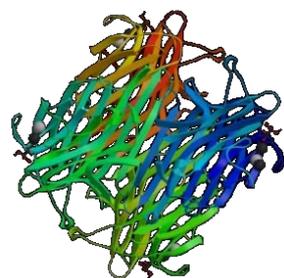


超分子ヒドロゲル

超分子ヒドロゲルによるレクチン認識



Hydrogelator (2 mg)



ConA

H₂O

(100 μL)

Amount of ConA (equiv. for gelator)

0.2 mg
(9.2×10^{-3} equiv.)

0.5 mg
(2.3×10^{-2} equiv.)

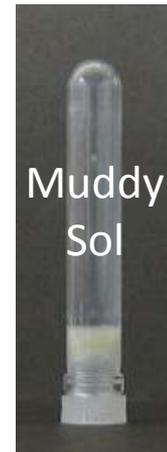
1.0 mg
(4.6×10^{-2} equiv.)



Opaque
Gel

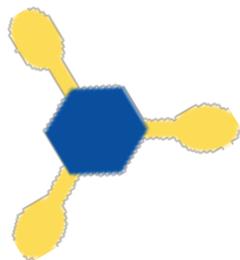


Muddy
Sol



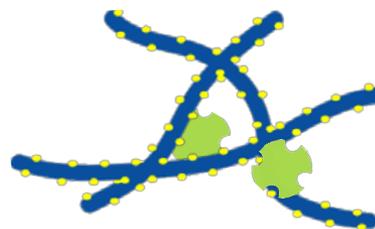
Muddy
Sol

||

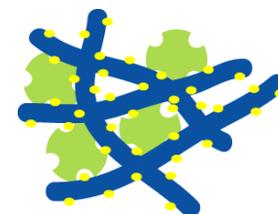


ConA

ConA < 2.3×10^{-2} equiv.



ConA > 2.3×10^{-2} equiv.



ConA = concanavalin A

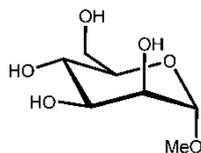
レクチン-糖相互作用の評価

Hydrogelator (2 wt%)

ConA (4.6×10^{-2} equiv. for gelator)

Saccharide (260 equiv. for ConA, 6 equiv. for gelator)

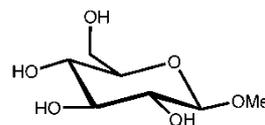
Me- α -D-mannoside



Semi-transparent Gel



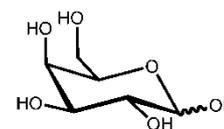
Me- β -D-glucoside



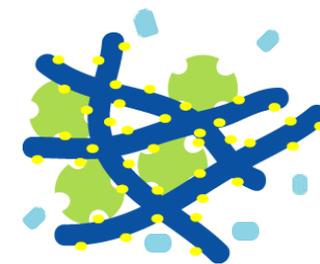
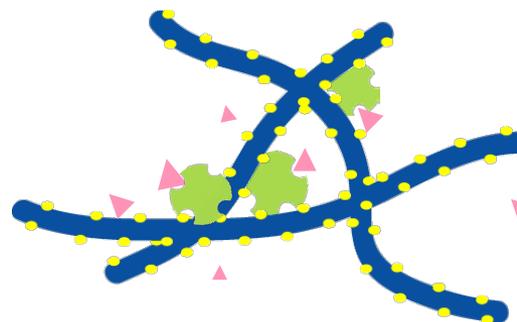
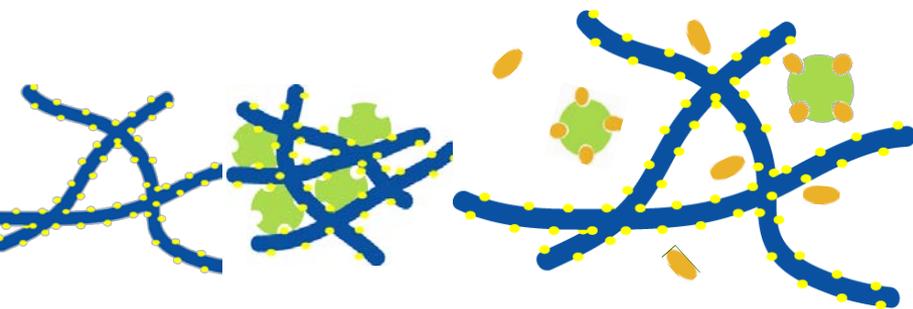
Opaque Gel



D-Galactose



Muddy Sol



ゲル化剤で利き水



Ca 6.4mg/
Mg 5.4mg/
K 1.8mg/
Na 11.3mg/
硬度約38 (軟水)
pH 約7

クリスタルガイザー



Ca : 3.1mg/
Na : 71.4mg/
Mg : 28.2mg/
K : 0.6mg
硬度 : 290 (中硬水)
pH : 7.6

パラディーソ



Ca 222mg/
Mg 18mg/
K 1.6mg/
Na 3.0mg/
硬度 : 627 (硬水)
pH7.6

ヴァットヴィレール



Ca 486mg/
Mg 84mg/
K 3.2mg/
Na 9.1mg/
硬度 : 1551 (硬水)
pH7.3

コントレックス

Hydrogelator



transparent gel



opaque gel



opaque sol



opaque sol

超分子ヒドロゲル電気泳動法の開発

