

# 分子科学と物質科学の架け橋：新機能材料の創成をめざして

東京大学大学院工学系研究科 ・ 理化学研究所創発物性科学研究センター

相田卓三

## 1. はじめに

我々は有機化学・超分子化学・高分子化学を研究のベースに新物質の創成を目指し研究を行っている。近年は $\pi$ 共役系分子を緻密に設計することで、それらから生じるナノチューブ、液晶系など、多様な集積構造を実現し、その物性や機能を探索してきた。本講演では、 $\pi$ 共役系分子の集合化学に関してこれまで行なってきた代表的な研究の最新の結果について詳細を報告し、 $\pi$ 電子相互作用の本質に関して考察する。また後半では我々が最近開発に取り組んでいる、水からつくるプラスチック「アクアマテリアル」について紹介する。将来的に確実に枯渇する石油問題に対し、化学者のアプローチの一つとして、次代を担う若者たちに提示したい。本講演は前半と後半でその研究の指向性が大きく異なるが、本質は新しい分子のデザイン開発にある。前半は特定の機能を発現するために分子デザインを徹底的に精査し磨き上げているのに対し、後半はより簡単に合成でき汎用的な分子デザインの開発に重きを置いている。本講演を通して、分子デザインの力、すなわち化学が持つ無限の可能性を伝えられれば本望である。

### 2-1. オルトフェニレンポリマーのラセン構造安定化への挑戦

ベンゼン環がオルト位で結合してできたオルトフェニレンポリマーは、完全な $3_1$ ラセンを形成することが示唆される究極のラセンポリマーである。 $3_1$ ラセン中では、ベンゼン環が分子の長軸方向にきれいにスタックしている。1957年にWittigによって8量体をはじめで合成されたが、末端が酸化的環化を起こしやすく、その後の研究は迷走した。結果として、その興味深い性質は長い間ベールに包まれたままであった。我々は、末端に電子吸引性置換基を導入することで酸化的環化を抑制したバージョンを合成し、48量体までの単離・同定にはじめて成功した(図1)[1]。偶然にも末端がニトロ化された8量体が結晶化することを見だし、構造解析に成功した。この研究過程で、本来ラセミ体であるべきこの化合物が右巻きあるいは左巻きのラセンとして優先的に結晶化することに気がついた。攪拌しながら結晶化を行うと、ほぼ完璧に片方のラセンのみが得られたが、攪拌の方向とラセンの方向とは無関係であった。分子モデルからラセンの高い安定性が期待されていたオルトフェニレンオリゴマーではあるが、結晶化で得られた光学異性体をアセトニトリルに溶解したところ、高速なラセミ化が起こり、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ での円二色性の半減期は352秒であった。そこで一電子酸化を行い(可逆的な4電子酸化が可能)、溶液中でのラセミ化を検討したところ、上記と同一条件での半減期が4時間までのびた。つまりラジカルカチオンの

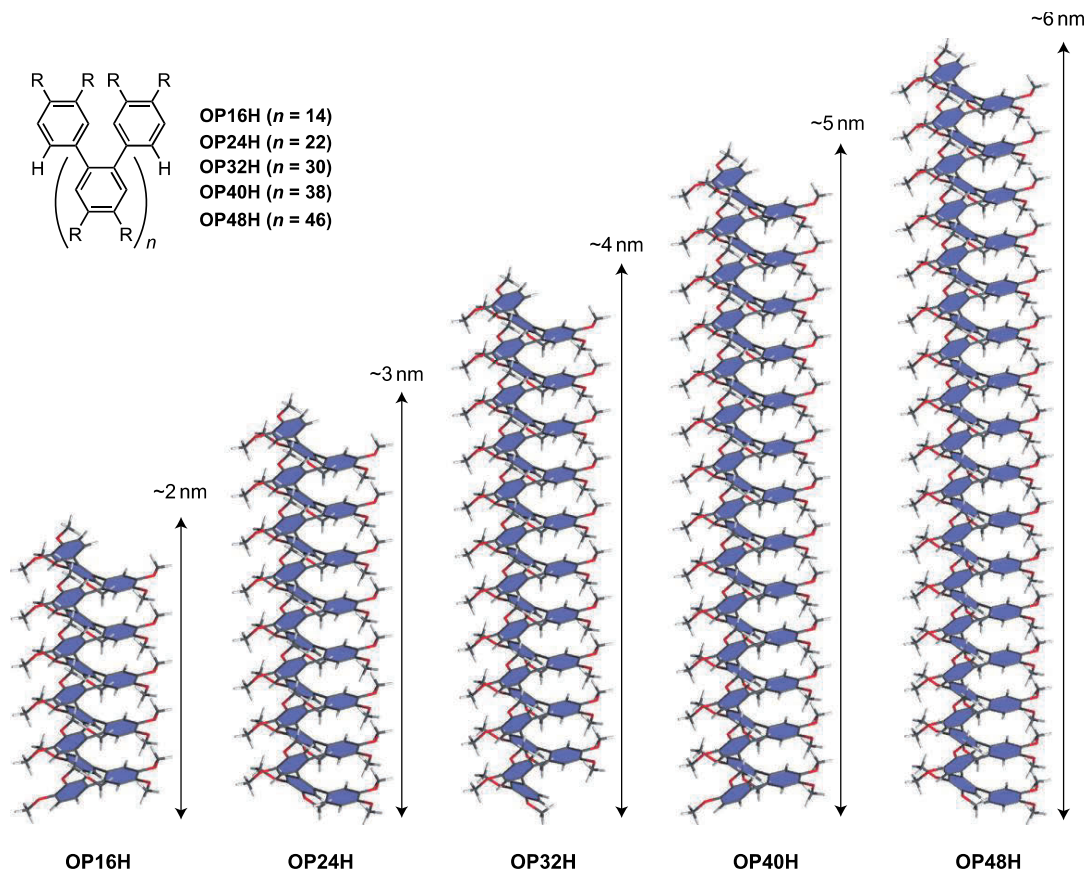


図1：48量体までのオルトフェニレンポリマーの分子モデル

状態が分子内に非局在化することで近接したベンゼン環の間にはじめて相互作用が生じ、ラセンが安定化されたと結論される。さらに最近、より長いオリゴマーに関する研究を行い、ラセンの形成や安定性が末端基や溶媒に著しく依存していることが明らかになってきた [1b]。

## 2-2. ヘキサベンゾコロネンのチューブ状集積化を利用した非共有結合型ブロック共重合への挑戦

超分子ポリマーは今や実用的にも重要なプレーヤーになりつつある [2]。超分子重合でブロックポリマーを合成できるのか？これは「超分子ポリマーは動的である」という基本的なコンセプトとコンフリクトし、より大きな棒状ミセルの系を除いて成功例は報告されていなかった。我々は2004年にある種の両親媒性分子グラフェン（ヘキサベンゾコロネン）が自己組織化し、ナノチューブを与えることを報告している [3]。ナノチューブは、二分子膜構造がロールアップしてできているので、厳密には二次元ポリマーであるが、成長方向はチューブの長軸方向に限定されている。我々は、光デバイスへの応用を企図し、ドナー/アクセプター二次元ヘテロジャンクション構造をナノチューブ内に構築することに成功している（同軸型ヘテロジャンクション） [4] が、ドナーナノチューブとアクセプ

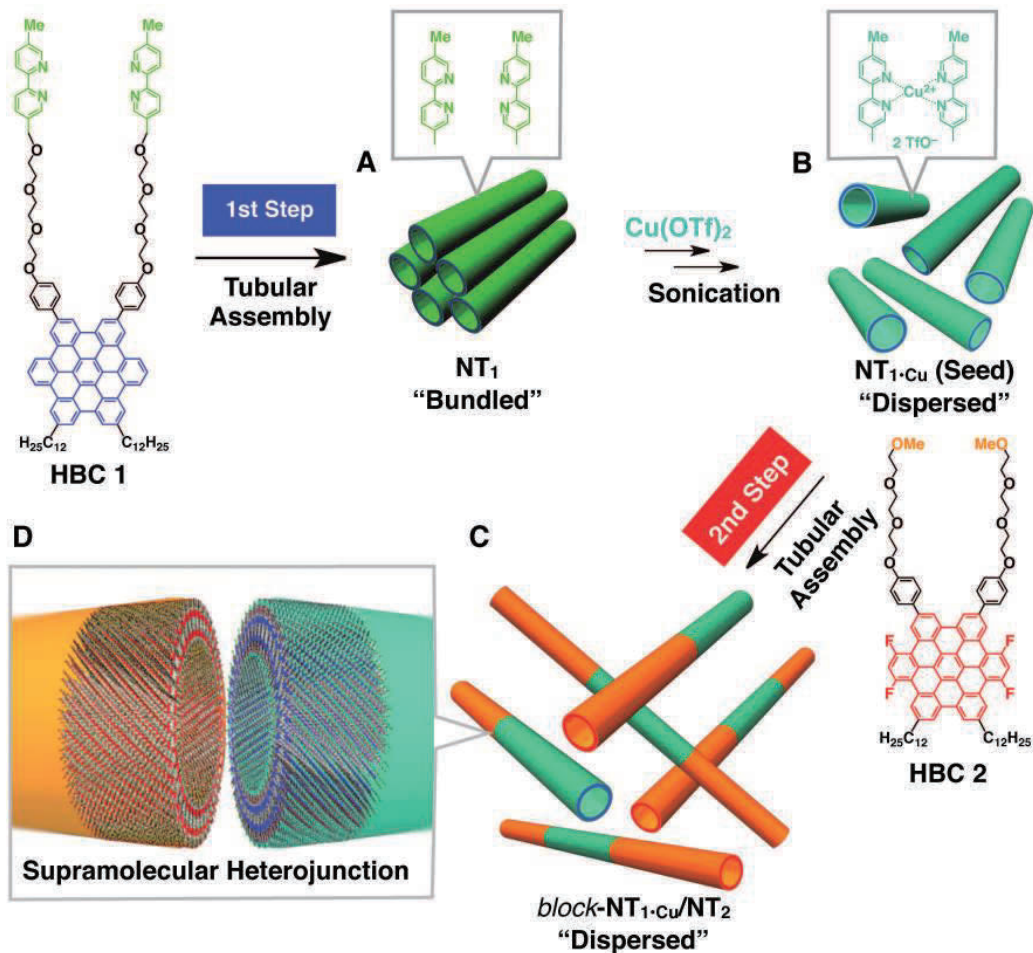


図2：ヘキサベンゾコロネン（HBC）からなるリニアヘテロジャンクションの合成のスキーム。(A)HBC-1 からなるバンドル化した超分子ナノチューブの形成（第一ブロック）。(B)銅イオンを配位させることでバンドル化したナノチューブの分散。(C)分散したナノチューブを核とし、フッ素で置換されたHBC-2からなるナノチューブを形成させることで（第2ブロック）、HBCからなるブロック共重合体の形成。(D)出来上がったリニアヘテロジャンクションの拡大した模式図。

ターナノチューブが一次元に連結したリニアヘテロジャンクションを硬直できないかと考えた。すなわち、ブロック共重合体の合成である。事実、新たにフッ素が導入されたヘキサベンゾコロネンを第二モノマーとして設計し、段階的な集積化を行うことにより目的のリニアヘテロジャンクションを有するナノチューブの合成に成功した(図2) [5]。また、このヘテロジャンクション構造に由来し、光照射で発生させたチャージキャリアーの長寿命化を確認することに成功した。

### 2-3. $\pi$ 共役系分子のカラムナー集積化による機能性液晶材料開発への挑戦

我々は、様々な $\pi$ 共役系分子のカラムナー集積化を利用して、様々な機能性液晶材料の設計を行っている [6]。最近のトピックスは、コアにシアノ基由来の極性を有する扇形分子

のディスク状集積化とそのカラム状スタッキングによる初の強誘電性カラムナード液晶の構築である[7]。個々のカラムが分極を有し、その分極を電場で一義的にそろえ、反転でき、かつ、電場をオフにしたあとでも分極をそのまま残すことができる。個々のカラムにアクセスする方法論が開拓されれば、個々のカラムが0あるいは1の情報を有する安価な超高密度メモリーが誕生することになる。しかし、そのような性質を有するカラムナード液晶はこの研究以前には存在しなかった。我々は、これらの研究の一環として、側鎖として各頂点にエステル基を有するトリフェニレンの合成と集積化を検討した[8]。これは、当初トリフェニレンの電子密度を下げ、トリフェニレンユニット間に強いスタッキングを誘起する( $\pi$ 分極)ことが目的であった。確かに、著しく安定なカラム構造が発現し、通常は観測できないスタッキングの面間隔に規則される散乱ピークがXRDで観測された。さらに、カラムがいかなる基盤上でも縦配向するという希有な性質をしめした。詳しい検討から、この長距離のカラム間相互作用は、 $\pi$ 分極に起因する安定なカラム構造によるものではなく、エステル基が提供する双極子の相互作用に起因することが明らかとなった。ホモトロピックな $\pi$ 電子相互作用は単なる van der Waals 相互作用にすぎない？ マテリアル化学の観点から、最近話題のこのトピックスにせまってみよう。

#### 2-4. 水からつくるプラスチック「アクアマテリアル」：持続性社会を目指して

水は石油と並んで地球上の重要な二大液体の一つ、地球表面の70%、我々の体の60%を占めている。石油とは異なり、水は環境を循環する。石油に代わり、もし水からプラスチックを製造する科学技術を開拓できれば、地球を美しく魅力的に保つことができるはずである。また、いつかはやってくる「最後の一滴の石油を見る日」を先に延ばすことができ、持続性社会の構築に貢献することが出来る。

水には三体があり、固体の水、液体の水、気体の水蒸気である。しかし、これらはいずれもプラスチックとはほど遠く、材料にはなりはなりえない。ではどうしたら水がプラスチックのような性質を示すようになるのか？ 小さな網目状の構造空間に液体を閉じ込めると、液体分子は運動性を失い、結果として液体全体がゲルと呼ばれる流動性の低い状態に変化する。液体分子が水の場合、ゲルはハイドロゲルと呼ばれ、例えば「こんにゃく」がその代表例である。編み目を形成している有機物質の強度をあげることができれば、ハイドロゲルもそれに応じて強くすることが出来る。これまで、このような強いハイドロゲルを与える編み目は専門家にしかできない化学反応によって作られてきた。しかし我々は最近、特別なディスク状粘土(無機物)とごく少量の有機物を水中で混合するだけで、水がこんにゃくの500倍の強さを有するハイドロゲルに数秒で変化することを見いだした(図3)

[9]。「アクアマテリアル」という名のこの透明な材料は、ほとんど水からできていながら成形加工でき、シリコン樹脂のように塑性変形する。「必要成分をまぜるだけでできるハイドロゲルは著しく弱い」という既成概念が崩壊した。他のゲル状物質と同様にアクアマテリアルも内部に編み目構造を有するが、その主成分はラポナイト(2-5重量%用いる)という工業用粘土である。この粘土の構成要素は平均直径25 nm、厚さ0.5 nmのナノシートで

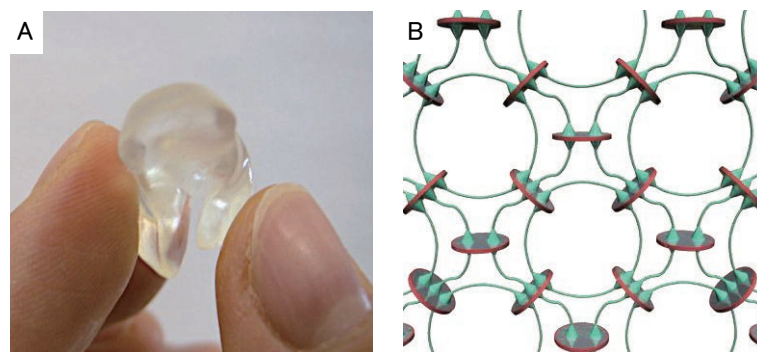


図3：(A) アクアマテリアルの写真と (B) その内部構造の模式図

ある。ナノシートを水中に分散させておき、そこにバインダーと称する有機高分子物質を添加すると、それがナノシートを互いに結びつけて編目構造を形成し、ゲル化が完了する。バインダーは、ナノシートの表面に強く接着する特別仕立ての多分岐鎖(デントリマー)を両端に有する水溶性のポリエチレングリコールである。各多分岐鎖の表面には接着因子として9つのグアニジニウム基が導入されており、ナノシート表面に無数に存在するシラノールと塩橋(水素結合+静電相互作用)形成を行い、強靱な編目構造(右図)を与える。ゲル化に必要なバインダーは全重量のわずか0.2%であり、石油への依存度は著しく低い。これはアクアマテリアルの大きな魅力の一つであり、低炭素社会実現への新しい施策といえる。調製に場所や人を選ばないアクアマテリアルには、設計の大きな自由度と相まって新しい多くのニーズがある。その場の水を極少量の必要成分と混ぜるだけで誰にもできるアクアマテリアルは、医学用途をはじめとして無限の可能性を秘めている。

### 3. おわりに

最近、生体内分子マシーンを主要部品として構築したドラッグデリバリー系を構築し、より複雑なバイオ系へのアプローチを強めつつある [10]。

### 4. 参考文献

- [1] (a) Ohta *et al.*, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 68. (b) Ando *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11084.
- [2] Aida *et al.*, *Science* **2012**, *335*, 813.
- [3] (a) Hill *et al.*, *Science* **2004**, *304*, 1438. (b) Jin *et al.*, *PNAS* **2005**, *102*, 10801.
- [4] (a) Yamamoto *et al.*, *Science* **2006**, *314*, 1671. (b) Yamamoto *et al.*, *PNAS* **2009**, *106*, 21051.
- [5] (a) Zhang *et al.*, *Science* **2011**, *334*, 340. (b) Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 114.
- [6] (a) Miyajima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 44. (b) Miyajima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8530. (c) Miyajima *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7865.
- [7] Miyajima *et al.*, *Science*, **2012**, *336*, 209.
- [8] Osawa *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7990.
- [9] Wang *et al.*, *Nature* **2010**, *463*, 339.
- [10] (a) Ishii *et al.*, *Nature* **2003**, *423*, 628. (b) Biswas *et al.*, *Nature Chem.* **2013**, in press.