

生研公開講演

ナノからマクロへ—新世代の有機超分子材料

荒木 孝二 (物質・生命部門 教授)

世の中、ナノテクノロジーの時代、つまりマクロからナノへの時代なのに、なぜナノからマクロへ、逆の話をするのかと思われる方がいるかもしれませんが、今回お話し致します有機超分子材料は、基本的には有機分子で出来ています。有機分子を並べてナノからマクロスケールの材料にするという話ですので、まず有機分子とは何か、その辺から考えていく必要があると思います。

(スライド)

いまさら申すまでもなく有機分子は、C, H, Oが主な構成元素となっていて炭素化合物の総称です。もちろんC, H, Oなどの元素が共有結合でつながっている訳ですが、実はここに大きなポイントがあります。共有結合一本の結合エネルギーは、だいたい代表的なC-C結合で368 KJ/molですが、これは非常に強い結合であり、室温では十分安定な結合です。だからそう簡単に共有結合が室温で切れるということはありません。もうひとつの共有結合の特徴は、例えばCとCの間の距離(結合距離)がほとんど変わらないことです。それから結合角、これも多少は違うものはありますけれども、ほぼ一定です。つまり、一度共有結合で有機分子が出来ると、安定で結合距離、角度が変わらないということであり、その意味では、非常にロバストな結合であると言えるかと思えます。そのために、同じ組成でも結合の様式の違いによって、いろいろな化合物ができます。バイルシュタインという有機化合物のデータを集めたデータベースで、これまで知られている炭素数が246までの有機化合物の数を数えた方がいますが、2000年で800万種の有機化合物が知られており、これはどんどん増えています。つまり、有機分子とは、それぞれが共有結合という安定でロバストな結合で出来ており、組成だけではなくて、結合の向きの違いなどで、異なる分子が無数にある、こういう特徴を持っています。

有機超分子

(スライド, 図1)

あらためて「ナノからマクロへ」という話に戻りますが、

今述べた有機化合物のサイズはおおよそ1 nm程度であり、炭素が非常に長くつながった高分子化合物でも10 nm程度、だいたいnmスケールといえます。生体の場合をみると、アミノ酸などの低分子がnm程度、それがタンパク質になって10 nm、それがもっと集まって、細胞の周りをくぐるんでいる細胞膜、細胞内小器官となり、細胞から微生物となってμmからmmサイズになり、さらに生物になっていきます。このスケールを考えてみますと、例えばnmスケールで1分子だったものが、mmサイズになりますと、大ざっぱに見積もって10¹⁹から10²⁰の分子が集まっています。これはものすごい数で、例えば地球の人口が今50億、100億としても10¹⁰程度です。それから考えますと、たった1 mmのサイズの中に集まっている分子、これはものすごい数です。これを集めて、つまり分子1個からスタートしてここまで到達する、この過程をどう制御するか、それが今日のお話になります。

(スライド, 図2)

高校で理想気体というのを教えていますが、これは分子の間に力が働かないと仮定します。そうすると、そういうものを幾ら集めても液体にもならなければ固体にもならな

分子から材料へ

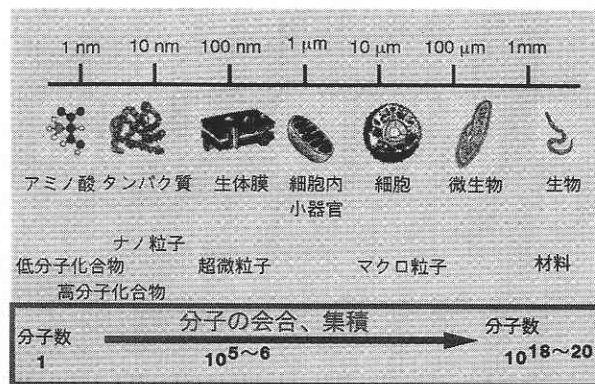


図1 分子から材料へ

いので、これでは役に立ちません。材料を考えるときには、分子間に働く相互作用が主役となります。安定な共有結合でできており、多種多様な構造を持つ有機分子の間には、いろいろな分子間相互作用が働きますが、当然結合をつくる共有結合などに比べるとはるかに弱い相互作用です。しかし、分子間相互作用には、飽和性がなくて加成性が成り立ちます。つまり、弱い分子間相互作用でも、集めれば集めるほど強くなります。だからたとえ1本としては弱くても、トータルとして非常に強くすることができます。これが分子間相互作用の1つの特徴です。

それから、例えば $300 \sim 400 \text{ KJ/mol}$ の共有結合を切ろうとすると、もちろんこれだけのエネルギーが必要なわけではなくて、実際には組み替えですので数十 KJ/mol ですむわけですが、それにしてもかなりのエネルギーが必要です。それに対して、数多くの分子間相互作用で結合した場合には、ジッパーを開けるような形で1本1本順番に外していくと簡単に切ることができます。つなぐことも簡単、切ることも簡単、これが分子間相互作用のもう一つの特徴といえます。

実際に分子間相互作用としてどんなものがあるか。静電相互作用、van der Waals力、水素結合、疎水性相互作用、電荷移動相互作用、配位結合などがありますが、例えば van der Waals力などというのは、ものすごく弱い相互作用で、1ヵ所で 0.1 から 0.01 KJ/mol 程度です。こういうものだって、集まったら非常に大きな結合力になります。

このような分子間相互作用で分子を集めて実際にいろいろな機能を出している代表的な例、それは実は我々の体です。生体というのは、有機分子の特徴をうまく使って様々な生命機能を出しています。例えば、先程述べたように、有機分子間の分子間相互作用の特徴、つまり弱い相互作用だから室温でも簡単にできるし、また切ることもできる、それでいて集めると非常に強くすることができます、こういう特徴をうまく使っております。

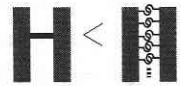
(スライド、図3)

ここで、超分子という言葉について説明しておきましょう。有機超分子とは、様々な構造を持つ有機分子が集まって、組織性の高い構造をつくりだし、組織集合体として高度な機能を発現するような分子集合・集積系をいいます。当然、この超分子の中では、強いものから弱いものまで様々な分子間相互作用が働いています。また、有機分子は様々な形をしています、その中で結合しやすい部分が向かい合った状態をつくり出せば、選択的な分子間結合をつくることができます。さらに、分子の形や分子間結合した形を制御して、分子間相互作用をうまく使いますと、望む分子配列、分子配向をつくりだすことができます。このようにして、いろいろな分子を集めてきちっと組織立った構造にしていけますと、それぞれの分子の持っている分子機

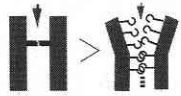
有機分子間の相互作用

多重分子間相互作用の特徴

- 有機分子
 - 安定な共有結合 $300 \sim 900 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - 多種多様な構造
- 分子間相互作用
 - 一般に $0 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - 多重化 加成性
- 分子間相互作用の種類
 - 静電相互作用
 - van der Waals 力
 - 水素結合
 - 疎水相互作用
 - 電荷移動相互作用
 - 配位結合



共有結合



多重分子間相互作用

図2 有機分子間の相互作用

超分子

- 組織性の高い構造を持つ分子集合・集積体の形成 → 超分子
 - 強い分子間結合
 - 選択的分子間結合
 - 最適な分子配向・配列
- システム化された超分子として、分子機能を遙かに超えた高度な超分子機能発現

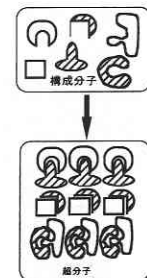


図3 超分子

能がシステム化されることにより、分子機能を超えたもっと大きな材料機能、つまり超分子機能を発現することができます。これをまさにやっているのが生体です。

生体超分子の構造と機能

では実際に生体の中でどんな形でこういう有機分子の特徴を使って機能を出しているか、まずその辺を調べてみたいと思います。

(スライド)

このスライドは、地殻、海洋、そしてヒトの元素組成を示しています。こうしてみますと、地殻中の炭素はずっと下の方であり、海洋中でも炭素の含有量はそんなに高くありません。ところがヒトを見ますと、炭素の含有量はかなり高くなっています。C, H, O, この3つが有機分子の基本的な構成元素ですが、いずれもヒトの元素組成のトップ3となっています。周期表には100以上の元素がありますが、我々の体というのは、この中のC, H, O, つまり有機分子を選択的に使っているいろいろな機能を出していることを示すひとつの証拠ではないかと思えます。

(スライド)

では生体を構成する有機分子とはどんな分子でしょう

か。まず核酸、これは核酸塩基を側鎖にもつ縮合高分子です。それからタンパク質、これはアミノ酸の縮合高分子とすることができます。糖質、これも単糖類が脱水縮合すると多糖類という高分子になります。それから、脂質、これは疎水性の長鎖脂肪酸部位と親水性部位を持つ両親媒性物質です。これは生体膜をつくるものとして使われています。(スライド、図4)

次に、タンパク質を例にとり、その構造と機能について考えてみましょう。タンパク質は、アミノ酸が脱水縮合してできた高分子で、順番に並んだアミノ酸の配列を一次配列と呼んでおりますけれども、これはDNAの中に書き込まれた遺伝情報に従ってアミノ酸が縮合したものです。この高分子鎖、つまりポリペプチド鎖は、お互いの分子鎖間の相互作用(主鎖のアミド同士の水素結合)で、ヘリックスとかシートという二次構造となります。そして、このようなヘリックス、シートが集まってドメインとなり、さらに集まってこのような三次元的な立体構造となります。生理的条件下に置いてやりますと、ポリペプチド鎖は自発的に折りたたまれる、つまり自己組織化して、このような立体構造となります。逆にこのような立体構造をつくることのできないようなアミノ酸配列というのは生体は使っておりません。このような三次元構造を持ったタンパクが、さらに集まってタンパク複合体をつくります。これを四次構造と呼んでおります。このように、アミノ酸の一次配列が決まると、生理的条件下に置くだけで、ほとんどの場合は自発的にそれぞれに特徴的な立体構造となります。

例えばこれは皮膚にあるコラーゲン、それから微小管をつくっているチューブリン、二量体が集まってできた球状ウイルス、こんな複雑な構造を自発的につくることができます。これは、それぞれの分子の間、もしくは分子鎖の部分部分との間に働く分子間相互作用、それが最適に働くように設計されているからであり、こんな複雑な構造を作り出せるのです。(スライド、図5)

次に、こんな構造体をつくるのがどんな意味があるのかということ、その機能から説明します。これはキモトリプシンという酵素ですが、アミド結合(ペプチド結合)を効率よく切るはさみの役割をする酵素です。ペプチド鎖を切ったあとのX線結晶構造解析の構造をここに示してあります。黄色で示した部分が切り取られたペプチド鎖の残りです。酵素は、青で示してありますが、酵素二量体の隙間に基質となるペプチド鎖が取り込まれています。活性部位を次に示しますが、ここが切断された端です。青で示したこの部分、これが実はこのアミドを切るための触媒部分です。こうしてみると、まず第一に、ちょうど切るべきところに触媒作用を持った部分が位置している。また、この酵素は、嵩高い側鎖を持ったアミノ酸のアミドを選択的に

生体超分子の構造—タンパク質

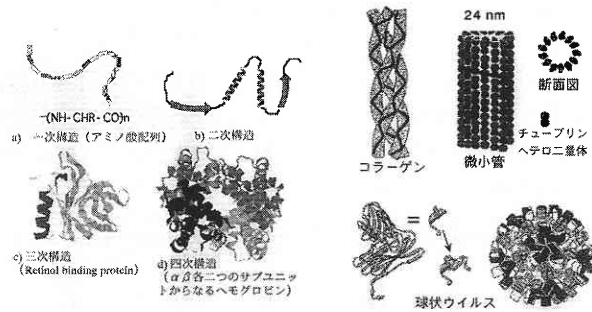


図4 生体超分子の構造—タンパク質

生体超分子の機能—酵素

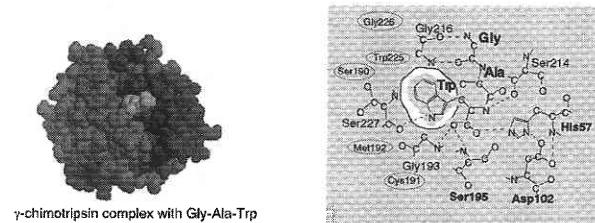


図5 生体超分子の機能—酵素

切る機能を持っています。切断された基質の末端アミノ酸はトリプトファンなのですが、活性部位には、そのトリプトファンの嵩高い側鎖をきちっと取り込むようなポケットが空いています。主鎖はここに位置して、ここですばっと切る。そうして考えてみますと、このようなきちっとした立体構造を持つが故に、大きな側鎖を持ったアミノ酸をきちっと活性部位に固定することができるし、切断する部分にきちっと触媒作用を持つ官能基を並べることができる、ということになります。自己組織化により組織構造を持つというのは、生体機能を発現する上で非常に重要であることがおわかりいただけるかと思えます。

(スライド、図6)

これはヘモグロビンというタンパク質で、我々の赤血球で酸素を運ぶ機能を持っています。4つのサブユニットが集まって1つのヘモグロビンとなっているわけですが、それぞれのサブユニットには、ヘムという酸素との結合部位があり、ペプチド鎖はこれを取り囲むような形で存在しています。このヘモグロビンの一つのに酸素が1分子結合すると、残りの3つのサブユニットの酸素に対する吸着能が上がります。だから1分子の酸素が結合すると、残りのサブユニットにもわっと酸素が結合する。逆に1分子が外れると、ばたばたばたっと外れる。このような協同効

果を通常「アロステリック効果」と呼んでいます。どうしてこんなことが起きるのかを調べると、ヘムの部分に（これは酸素の入っていない状態です）酸素が結合すると、ペプチド鎖の側鎖が引っ張られます。この部位でのわずかな変化は、ペプチド鎖の組織構造の変化を引き起こします。そしてサブユニットがそれぞれ接している接点の部分がずれることで、1つのサブユニットの形状変化が、残りの3つに伝わっていきます。つまり、この組織構造というのは、決してスタティックなものではなくて、条件によりダイナミックに構造を変えることができます。このようなアロステリック効果がありますと、酸素分圧の高い肺では酸素をしっかりと取り込み、酸素分圧の低い末梢血管で取り込んだ酸素をほぼ完全に放出することができます。つまり、組織構造を、単にスタティックだけではなく、ダイナミックに制御していくことで、高度な機能を発現することが可能となるのです。

(スライド, 図7)

以上の話は主に nm から 10 nm サイズの話です。次に、もう少し大きい、細胞レベルについて考えてみます。代表例として細胞膜を取り上げます。細胞膜は、両親媒性物質の脂質が向かい合って並んだ二分子膜で構成されており、厚さはだいたい 5 nm ですが、 μm スケールで二次元に広がっており、その中にタンパク質が浮かんでいるという構造をしています。

こういう組織化された生体膜上では、様々な機能を持つタンパク質が働いています。細胞内というのはカリウム濃度が高く、細胞外のナトリウム濃度が高くなっていますが、これは分子ポンプとしての機能を示す ATPase の働きによるのです。今日は、ミトコンドリアの電子伝達系について紹介します。電子伝達系では、糖を分解して出てくるエネルギー、これはエネルギー的に高い単位にある電子として供給されますが、この電子を酸素に伝達して最終的に水にする、という機能を示す一群のタンパク群です。エネルギー準位の高い電子が最初のタンパク複合体に伝えられると、電子のエネルギー準位が低下する際のエネルギーを使って膜を通してプロトン (H^+) を運ぶというプロトンポンプとして働きます。そうしてエネルギー準位の下がった電子は、隣のタンパク質に伝えられ、ここでもまたそのエネルギーを使ってプロトンを運びます。このように電子を順次リレーしていくことで、プロトンがどんどん運ばれます。そうすると外側のプロトン濃度が高くなります。このプロトン濃度勾配を使って、今度は ATP 合成酵素が ADP から ATP を合成、化学結合のエネルギーに変換しています。これからわかることは、タンパクが一定の順番できちっと並んでいるということが重要であるということです。

(スライド)

これは光合成系の例ですが、これはアンテナ複合体で、

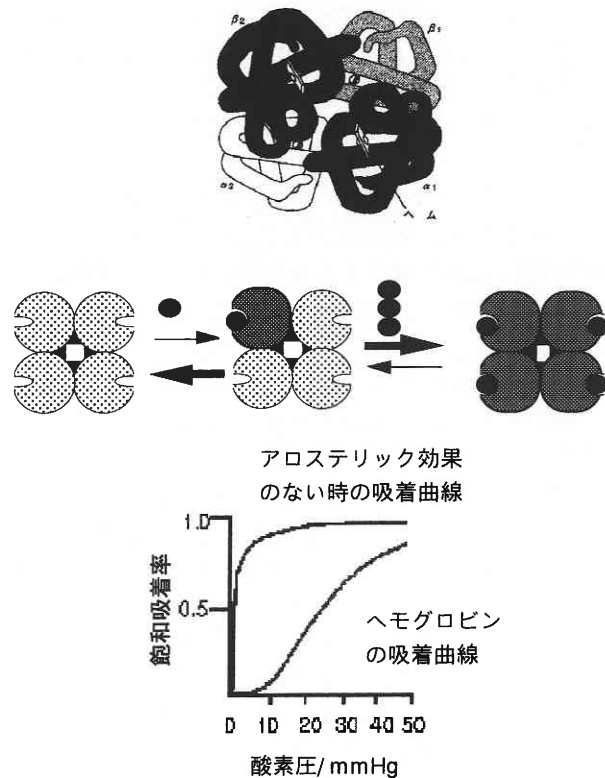


図6 ヘモグロビン

膜輸送系

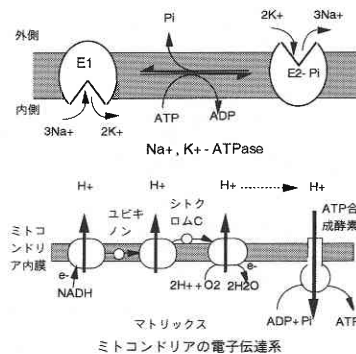
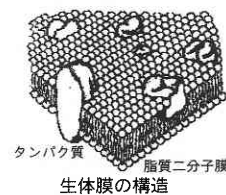


図7 膜輸送系

光を受けて光合成中心にそのエネルギーを伝える部分の構造です。完全にわかっているわけではありませんけれども、だいたいの構造はわかっています。これは LH2 というものの構造ですが、光を吸収するクロロフィルが環状に巻いた非常に複雑な構造をしています。ここに到達したフォトンエネルギーは、無駄なく LH2 で吸収されて、LH1 に伝わって効率よく反応中心に伝わっていく。全体で 10 から 20 nm サイズですが、こんな形で分子がきちっと配列されると非常に高い機能が出るということがおわかりいただけると思います。

(スライド)

では、こういうものがさらに集まってmmサイズとなると、どういう機能が出てくるのか。これは生体の情報伝達系を例にとって話したいと思います。

単細胞であれば、細胞はこれだけで生きていけばいいわけですが、多細胞になりますと、それぞれの細胞は勝手に生きていくわけではなくて、お互いに連絡をとりながら、生きていく必要があります。では、どういう形で細胞間情報伝達が行われているかといいますと、有機分子の分子構造を情報として伝達が行われています。

(スライド)

これは内分泌系で、ホルモンという分子を使って情報を伝えるシステムです。血液の中を、いろいろ情報をもった様々なホルモンという分子が流れています。あるホルモンの標的臓器、例えばインシュリンであればすい臓ですが、その細胞上では、インシュリンというその分子構造をレセプターが認識します。このとき起きる現象というのは、レセプターがインシュリンとのみ分子間結合を形成する、つまり分子会合をします。これにより、レセプターはインシュリンの分子構造を見分けているわけで、インシュリンの分子構造そのものが情報になっています。だから分子構造を変えると情報変換になります。

血流の中からホルモンの持つ情報が膜内に伝えられると、細胞内でどんなことが起きるのかといいますと、これは一例ですが、ホルモンがレセプターに結合することによってある酵素が活性化されます。そうすると、細胞内では情報を伝えるのに役に立たない分子が、酵素により情報伝達分子にせつせと変換されます。これは、ホルモン1分子が結合するだけで、情報を持った分子の数がネズミ算的に増えることになり、情報が増幅されていることになります。

(スライド)

次に脳神経系について述べます。脳神経系は、内分泌系より早い情報伝達・処理を必要とする場合のものです。我々の脳では、ここに示すような神経細胞がだいたい 10^{11} 個あり、お互いに接合してネットワークを形成し、いろいろな情報を処理をしています。神経細胞の樹状突起が入力部位で、軸索を通して出力するわけですが、神経細胞同士の接合部分での情報伝達は、実は先ほどの内分泌系と同じ形式でおこなわれています。神経細胞内の情報は、細胞膜内外のイオン濃度差に基づく膜電位として伝達されますが、その情報が伝わってきますと、発信側の神経細胞は、情報を持った神経伝達物質、例えばアセチルコリンなどを放出します。それが受診側の神経細胞の樹上突起のところに伝わるとチャンネルが開く。これによって受信側神経細胞の膜内外のイオンの濃度分布が変わり、細胞内の情報として伝わっていく、という形で情報伝達が行われています。(スライド、図8)

これは接合部位を精しく描いた絵ですが、情報が伝わる

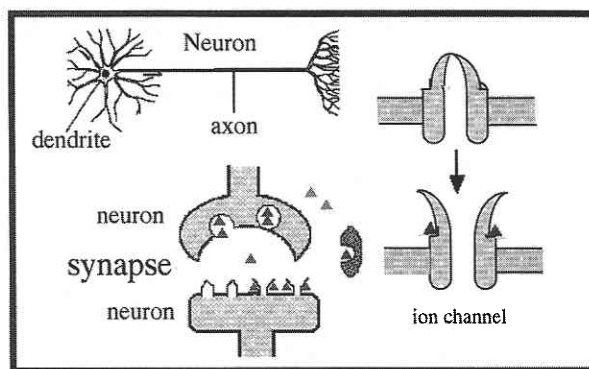


図8 シナプス

と、それまで閉じていたイオンチャンネル、これもタンパクです、が開く。そうすると、細胞は外が Na^+ リッチ、内が K^+ リッチになっているので、外から Na^+ が入ってきて内から K^+ が出て行き、膜電位が変わります。このプロセスというのは、だいたいmsオーダーで行われています。半導体を使った情報処理に比べますと、はるかに遅いタイムスケールですけれども、これで十分我々は情報処理を行えます。

こうして生体を考えてみますと、生体というのは、まず機能のある生体有機分子を使っている。そして、それらの分子の構造を組織化し、目的に最適な構造を取るように並び、配向・配列をきちっと制御する。さらにそれだけではなくて、それぞれの構造を動的に変化させる。このような形で、多様な高度機能を発現しています。ここで基本となるのは、やはり安定な共有結合でできており多様な構造を持つ、という有機分子であり、有機分子間の相互作用を制御して、組織構造を実現し、先ほど述べたような機能を発現しています。その意味では有機分子の特徴を最大限に使っているということがいえます。

有 機 材 料

振り返って有機材料——ここから有機材料の話に戻りませんが、有機材料というのはいったいどんなものなのか。もちろんいまや有機材料というのはあらゆる分野で使われております。とくに機能材料と呼ばれるものには、非常に強い高強度材料、光機能材料、電気機能材料、いろいろなものがあります。その中でとくに機能の高いものに対しては、高機能有機材料という言葉が使われています。また最近ではインテリジェント材料、例えばある材料がくたびれてくるとシグナルを出して、くたびれたということを教えてくれる、そういう材料が提案されております。こういうのはすべて機能を中心とした提案であって、では実際にどうつくればいいのかという答えは、そこからすぐには得られません。ほとんどの場合は分子機能=材料機能という

ような考え方で、分子設計が行われています。しかし、先ほど述べましたように、決して分子1個の機能=材料機能になるわけではなくて、そのものが 10^{10} 、 10^{20} 、それだけ集まって初めて材料機能を示すのであって、必ずしも分子機能が材料機能にはつながりません。

(スライド)

組成で考えてみますと、例えば性質の違うものを組み合わせさせた複合材料があります。代表例としては、繊維で補強したプラスチックなどです。それからもうひとつ、配合という考えがあります。ひとつひとつの分子の機能では不十分だから、必要な機能を持っているものを組み合わせていく、という方法です。実は、現在使われている材料というのは、単一の物質でできているものはほとんどありません。いろいろなものを混ぜて初めて使える製品となっています。ここに示したのは、機能的には高くない軟質塩化ビニルの組成です。レザー製品の場合、ポリ塩化ビニルが100使われているとしますと、可塑剤、これは環境ホルモンで問題になっておりますけれども、それが60~70、つまり主剤であるポリ塩化ビニルとほぼ等しい程度入っており、それに充填剤、さらに抗酸化剤とか紫外線吸収剤などの安定剤が加えられています。これは、ポリ塩化ビニルだけでは、例えば抗酸化作用などが十分でないため、そういう機能を持ったものを混ぜる、つまりそれぞれの持っている分子機能を混ぜるといことで、トータルとして材料機能を高めています。これが配合という考え方ですが、どんなものを混ぜるか、という点に関しては企業のノウハウの領域になっております。ただ、先ほどの生体の精緻な組織構造とそれに基づく機能と比べると、これはただ混ぜるだけで、はるかに及びません。

あと、形状で見ますと、結晶とかアモルファス固体とか、ゲル、液晶、薄膜、いろんな形状の材料があります。とくに薄膜につきましては、これは感光フィルムの例を挙げておりますけれども、マイクロメーター以下の薄いフィルムを何層にも重ねるといプロセスによって、それぞれ機能の違うもの、例えばフィルターと感光層、フィルターも青だけを吸収するものとか、いろんなものを多層コートして、空間的な分布をある程度制御できております。

超分子材料

(スライド、図9)

では生体が示すような非常に高度な機能を出す超分子材料を作製するためには、具体的にどうすればいいか。これは先ほどの生体機能を調べた過程で答えが出ております。

まず第一に、高い分子機能の持つ分子を使う。これは従来からいろんな機能の高い有機分子をつくる技術はできております。だけれども、当然それが集まることを考えますと、分子間の会合、接合、分子接合機能を考えた機能設計

超分子材料の開発に向けて

分子機能の設計

分子機能+分子接合機能

機能分子の空間組織構造の設計

分子設計に基づく自己組織化

低次元化—界面の利用など

分子操作

超分子機能

システム化

動的な構造・機能制御

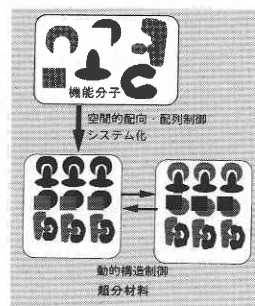


図9 超分子材料

をしていかないといけない。

それから、それらの分子を空間的に制御した組織構造をつくる技術、これを確立する必要があります。つまりナノからマクロというのはこの部分に相当します。一つの方法は、生体がやっているように、あらかじめ分子自身に、自分で組織化するような機能を与えておき、自己組織化によって組織構造をつくっていく。また、生体膜の話をしましたでしたが、膜というのはちょうど三次元のを二次元にしたような状態です。だから、三次元で分子を並べるのは難しければ、界面を利用していったん次元を落として二次元にして分子を並べる。そういう方法もあります。それから最近出ております、例えばプローブ顕微鏡、AFMなどを使って分子を実際に1個1個動かすというもの、こういう方法も試みられております。私は有機化学を専門としておりますので、メインとしては分子設計で自己組織化させたい。この辺をねらっています。

それから、単に組織構造をつくるだけではなくて、それぞれの分子が目的に応じたように並べる必要があります。つまり機能的にシステム化をしてやらないといけない。また、それぞれの構造をさらに動的に変えることができると、もっと高い機能が発現できます。つまり超分子材料を開発するための要素技術としての3つ、分子設計、つまり機能の高い分子をつくる、並べる、そしてシステム化する、この3つの要素技術を合わせることによって、超分子材料ができると考えています。それを絵にするとこうなります。

まず、分子設計の部分について、それぞれの要素技術を順次紹介していきたいと思っております。

(スライド)

分子機能としては、当然のことながら複合機能、いろいろな機能だけではなくて分子接合機能を組み込んだ分子設計をしてやらないといけない。では接合機能を組み込むためには、どんな設計をすればいいのか。実は、有機化学の分野では、67年にペダーソンという人がクラウンエーテル、名前を聞かれた方がおられるかと思っておりますけれども、

その合成からスタートしたホストゲストケミストリーが盛んとなり、このような分子間相互作用を集積して特定の分子と接合するという点に関しては、かなり進んでおります。特に分子間相互作用がゲスト分子に対し集中的に働くような形のホスト化合物をつくってやると、特定のゲスト分子だけをきちんと認識して捕まえることができます。

これは1つの例ですが、外側のホストの部分に取り込まれたゲスト分子に対し、数多くの分子間相互作用を集めることによって、ゲスト分子の不斉、実はこの部分にDとLの不斉があるのですが、それも認識することができます。こんなものもできております。これは90年代に報告されているものです。

またこれもアミノ酸のD体とL体というわずかな立体構造の違いを識別することのできるホスト化合物です。ちょうどアミノ基をアザクラウンエーテルが認識しており、この部分はトリプトファンの側鎖とスタッキング相互作用、さらにこの部分で水素結合がきちんと働くように設計されています。そうすると、アミノ酸のD体、L体を認識する、こんなものもつくることができます。

またもう1つ、生体が使っているような両親媒性という性質を使うということも、分子を接合する上で非常に有利になります。例えば赤と青、赤の部分が水になじむ部分、緑の部分が油になじむ部分、こういうものを水と油の界面に並べてやりますと、当然油になじむ部分は油の部分に、水になじむ部分は水の部分、こういうふうに膜状に1分子膜ができます。

また、これは高分子分野でよく行われているのですが、それぞれ違う性質のものをうまく組み合わせますと、いろいろな組織構造をつくれる。これはポリマーケミストリー分野で非常に盛んに行われているテクニックです。

こういうものを集めていきますと、これは単純な石鹸ですけれども、それだってこんな複雑な構造を作り出すことができます。その意味で両親媒性を使うというのは、分子を並べる上で非常に有効な手段になります。

(スライド、図10)

以上、分子接合機能のための分子設計について述べましたが、もう1つ超分子材料で重要な機能として認識されているのが、スイッチング機能です。例えば光が当たると色が変わるフォトクロミック化合物、形が変わるもの、など、刺激に対するスイッチング応答を示す分子がいろいろ合成されております。今日はちょっと変わった例を紹介いたします。

これは、このRu(II)錯体部位が光を吸収してエネルギー的に高い励起状態になります。そうしますと、この分子内ではOs(II)錯体部位にその励起エネルギーが伝わり、Os(II)錯体が光を出すという形になります。ところがRu(II)錯体とOs(II)錯体部位の間にN=N結合があり

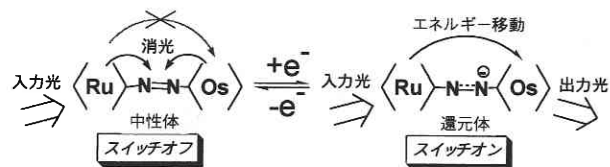
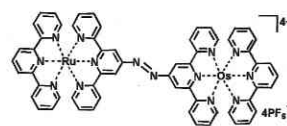


図10 スイッチ機能を持つ金属錯体

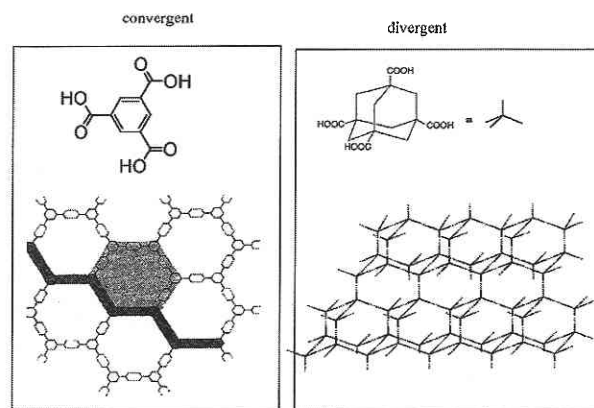
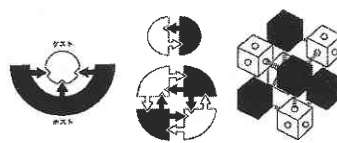


図11 divergentな分子間相互作用

ますと、励起エネルギーが、ここはエネルギー的に低い空の軌道があるものですから、ここに落ちてOs(II)側に伝わらない。ところがN=N部分に電子を1個入れる、つまりここを還元してやりますと、空の軌道がなくなりますので、励起エネルギーがOs(II)側に伝えられ、そのエネルギーを光として放出します。つまり、ある波長の光が入力すると別の波長の光をシグナルとして出す訳ですが、この分子はその過程を酸化還元でスイッチングする機能を持った分子であり、こういうものをつくることができます。

またこれはロータキサンという分子で、1つの分子にこのような環状分子の輪をかけた形をしています。これも酸化還元をスイッチに使い、電荷の反発をうまく利用して、輪がここにいる状態とここにいる状態をうまく制御することができます。そうするとこの状態とこの状態は違う状態ですので、輪のいる位置を情報とする分子メモリとして使えないか、こんなような形の研究も行われております。分子デバイスの話に関しては最後にもう少しお話いたしま

す。今紹介したように、単に分子の形だけではなくて、こんな状態のスイッチング、エネルギー移動のスイッチングなど、いろんなスイッチング機能を持つ分子が現在つくられています。

(スライド)

次に、このような機能分子を並べるという方法に移ります。ここにスケールが書いてありますが、分子の数が1, 2, 3, 10, この辺はいまの有機化学で十分扱える領域です。ところが、例えば100 nmから μm スケールになりますと、分子の数は 10^5 から 10^6 となります。この数は残念ながらいまの有機化学で扱う—生体はきちっとやっておりますが—それが困難な領域です。このような数の分子をどうして制御していくか、ここがキーになります。

いくつかの例を紹介いたします。

(スライド)

先ほど分子認識のところでも話しましたように、分子間相互作用を集中してゲスト分子を捕まえる、こういう発想での研究でホストゲストケミストリーは、60年代、70年代、80年代と盛んに行われてきました。ところがこのような複数の相互作用を、単にホスト—ゲストの2分子間に集中せず、対象を拡げる、つまりconvergentではなくてdivergentな形に変えていくと、いろんな組織構造がつかれるのではないか。この様な考えは87年にレーン、クラム、ペダーソンが、ノーベル賞を受賞した後、レーンたちが盛んに主張している考え方です。90年代は主にこの様な考えで低分子有機化合物を並べる方法が盛んに研究されております。

これは1つの例ですが、いろいろな相互作用部位が、これは三方向いているもの、こういうものを使いますと、このような結晶ができます。またこれは、それをさらに三次元化して4つの方向を向いたものですが、そうすると今度はダイヤモンド型の結晶ができます。ただ、この方法の問題は、対称性の良い分子を使って、一段でnmサイズからmmスケールの結晶までいってしまうので、あまり制御の効かない方法であり、生体の複雑な組織構造形成に比べると劣るものといわざるを得ません。

またこれは有機分子だけではなくて金属イオンを使った例で、ちょうどここはシート状構造になっております。これが1枚、2枚、3枚というシートで、シートの間ちょうどつかい棒になるような分子が入ってシート間を離しているのです、残りのシート間に空隙ができます。無機でいうゼオライトのようなミクロな空隙のあいたもので、ちょうど $0.6 \times 0.9 \text{ nm}$ の空隙があいております。当然この空隙の中に、メタンあたりを取り込むことができます。こんなものをつくるというような技術も進んでおります。これは金属イオンへの配位結合をうまく使った例です。

次に高分子をある形状に折り畳んで並べるという方法を紹介します。これは電荷移動相互作用を使っていますが、

側鎖に面状で電子を与えやすい部位を持つ高分子に、例えばニトロフルオレンのような非常に電子を受け取りやすくまた平面状のもの、こういうものを混ぜますと、両社が会合してカラム状構造となり、カラム同士が平行に並んだ液晶状態に変わります。またこれは、ポリスチレンの側鎖ベンゼン環に一部水酸基を導入したのですが、その水酸基と分子間結合するようなかさ高いものを分子会合で結合させると、この部分は非常にかさ高くなる結果、高分子はコイル状に巻いた構造となり、この場合もコイル状のものが並んだ液晶になります。このような形で分子を並べるということも行われております。

(スライド)

これは界面を利用して低次元化するという方法で、先ほど述べた分子膜、ちょうど厚さがせいぜい2, 3 nmの分子膜を何層にも積み重ねる技術です。この方法は、液体上にこういう分子を並べて単分子膜をつくり、その膜をギュッと押さえておいて材料の上へ移し取るというものです。次に別の分子を同じく膜状に拡げておいて、移し取る、という形で、このようなnmスケールの単分子層を順次積み重ねていくことができます。膜厚方向はnmスケールですが、こちらは二次元にひろがった μm スケール、mmスケールです。このように界面を使って並べた積層膜、これを通常LB膜と呼んでおりますが、いろいろ異なる機能を持った分子を並べることができるという特徴があります。

それから、これはmmスケールで、親水性、疎水性をうまく使いますと、分子を集めれるということですが、これは時間がなくなりましたので省略いたします。

(スライド)

次に私たちが現在行っている例を紹介させていただきます。どんな考えでやっているかといひますと、いきなりnmからmmスケールに飛ぶのではなくて、まず複数の分子を集めたユニットをつくる、そしてそのユニットを集めることによって最終的にマクロスケールにする、つまり階層性を組織化の中に入れていこうという考え方です。使っている材料は、高分子である核酸のモノマー単位であるヌクレオシド誘導体で、核酸塩基同士の水素結合で、まずいろいろなユニットをつくる、そしてこの核酸塩基の先に結合する置換基をいろいろ制御することによって、ユニットの集まり方をかえていきます。つまり、いったん構造のはっきりしたnmスケールのユニットをつくり、それを集めてやると、複雑な組織構造がつかれるのではないかということで行っております。

(スライド、図12)

これは1例ですが、核酸塩基の先に、比較的かさが高く塩基部分とは性質も違う置換基、この意味でここで両親媒性という考えを使っておりますが、そのような置換基を導入し、そしてそのかさ高さを制御します。この場合は、こ

の部分(リボース2'位)にかさ高い置換基が結合していないので、空いています。そうしますと、塩基部分で二重の水素結合鎖を形成して、一次元のテープができます。ところが、この部分がありますので、このテープとテープの間に、ちょうどこの部分が関与した水素結合が形成され、テープ同士を串刺しにしたような形でシートができます。原子間力顕微鏡で観測しますと、高さが2.5 nm、幅が50~300 nmのこんなシートができています。このシートが平行に並び、その間に溶媒を取り込んでゲルになります。つまり、この化合物を1%ぐらい油に加えるだけで油は固まってしまう。さらに、このゲルを加熱しますと、横の水素結合と縦の水素結合の切れ易さが違うので、まず横の水素結合だけが切れて、このシートがばらばらになります。そうすると、このゲルが液晶に変わります。温度によって、ゲル液晶転移を起こすことができる材料です。

(スライド, 図13)

またこれは塩基の先に入れる置換基を増やしてかさ高くしたもので、そうすると塩基部分の水素結合でできた一次元テープを、ちょうどやわらかい疎水性のもので取り囲ん

だような構造となります。これは一次元のテープですから、共有結合ではなくて水素結合でできた擬似高分子と考えることができます。これは溶融紡糸ができます。実際に溶融紡糸、溶かして引っ張ってやると、テープがきちっと並んでこの写真に示すような繊維ができます。この繊維は、まだまだ共有結合でできた高分子に比べると強度は10分の1から100分の1ですが、ただだか分子量数百のものがこのようなしなやかな繊維となり、分子間相互作用だけでもこうして繊維ができることが実証できました。この繊維は、主鎖が共有結合ではなくて分子間結合でできていますから、簡単に壊すことができます。だからこういう擬似高分子ができていきますと、リサイクルという面でも非常に優位になります。共有結合を切る必要はなく、分子間結合を切るだけでリサイクルができます。実際このものを溶かして何度でも繊維にできるということを確認しております。

(スライド)

最後に、こういう超分子をシステム化する話と動的制御の話をしたと思います。

(スライド, 図14)

超分子ゲル

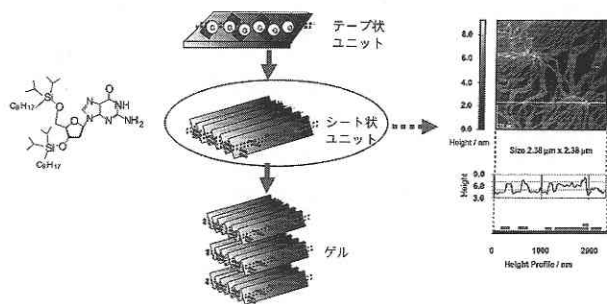


図12 超分子ゲル

超分子繊維

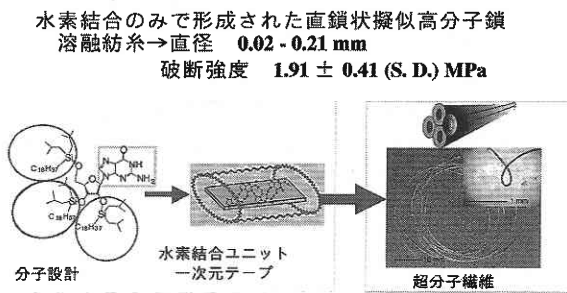
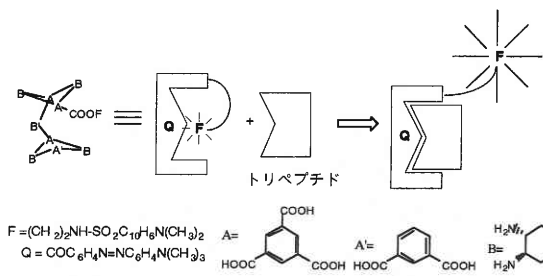
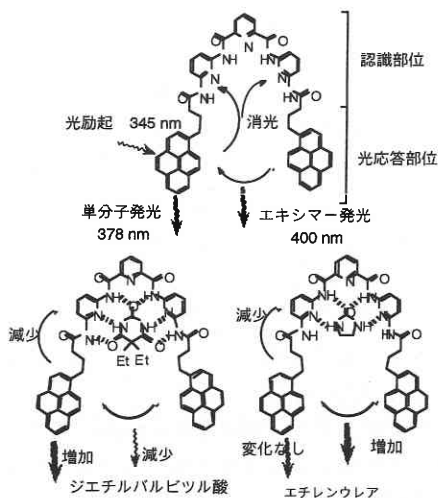


図13 超分子繊維



トリペプチドのアミノ酸配列を識別する光応答性レセプター

図14 光応答性レセプター

まず最も簡単なシステム化の話として、ある分子が結合すると光特性が変わる光応答性人工レセプターを紹介しましょう。これについてはホストゲストケミストリーの延長として盛んに研究されてきております。ここが分子をつかまえる認識部位、ここが光応答を示す部位、この2つをくっつけた分子設計をしています。この2つが蛍光を出す光応答部位ですが、この分子認識部位に入るもの大きさによって2つの光応答部位の距離が微妙に変わります。6員環のものを取り込んだときには距離が開くので、この光応答部位の単分子発光、それに対して5員環のものが入ると、その距離が近くなるので、二量体の発光が出ます。このように、取り込むゲストの形を見分けて異なる色の蛍光を出すように、機能的なシステム化という設計がされています。

これはもっと複雑な構造をした光応答性人工レセプターであり、あらかじめ光応答を示す分子をここにぶら下げておく。このレセプターの構造は、こういうユニットを組み合わせた複雑な構造ですが、ゲストであるトリペプチドがポケットに結合しますと、光応答部位がポケットの中から放り出される、そうすると光応答部位が非常に強い光を出す。このように、認識部位と応答部位を機能的にシステム化した分子設計で光応答性レセプターなどがつくられています。

(スライド)

これは省略します。私のところでやっている人工分子ポンプです。基質とのアフィニティをスイッチングすることによって、濃度の低いほうから高いほうへ生体のやっような分子ポンプも実現できるという例です。これは私のところで公開しておりますので、そこで話をしたいと思えます。

(スライド)

次に動的に形を変えるものの例です。光でシスからトランスに変化する化合物を膜の表面に並べて、その上に液晶を積み上げておきます。この化合物がシスの時は膜に垂直

に伸びているので、液晶分子も膜に垂直に並んでいますが、光を当ててシスからトランスにかえると横向きになるので、それまで縦に並んでいた液晶分子も横に配向する。つまり液晶の配向を光でスイッチすることができる、ということで、コマンドサーフェストと呼ばれております。つまり分子レベルの変化で、マクロスケールの構造をスイッチングするということになります。これまでに報告されているのは、ほとんどが分子レベルでのスイッチングに止まっており、それをマクロスケールに拡張できている例というのはほとんどありません。これは珍しい例です。

もう1つ、ジアリールエテンというフォトクロミック化合物を使った研究です。これは1万回やっても退色しないという非常に優れたフォトクロミック化合物です。このものの結晶に紫外光を当てると、着色した状態に変わりますが、そのときに、実はこの長さが、分子1個で0.02 nm短くなります。その結果、この結晶にずれが生じる、これはAFMで見たずれを示しています。この例も、分子レベルの構造変化がマクロな構造変化となっている例です。先ほどの話は液晶系なんですけど、結晶系で出てきたのは非常に珍しいといえます。比較的最近の結果ですが、マクロスケールでの構造をダイナミックに動かすということもできはじめています、ということです。

(スライド, 図15)

あと、超分子のシステム化について、先ほどの分子デバイスで話します。これは将来像・夢ですが、先ほど紹介した私達が作っている分子スイッチを組み上げてゆくと、例えばこんな形で分子をつないで行くと、電子のオンオフではなくて、エネルギーの流れのオンオフで何か論理回路がつくれませんか、そういう可能性があります。これはいつできるか、恐らく10年20年先の話ではないかと思いますが、もっと近いかもしれません。こういう分野でも盛んな研究が行われております。

(スライド)

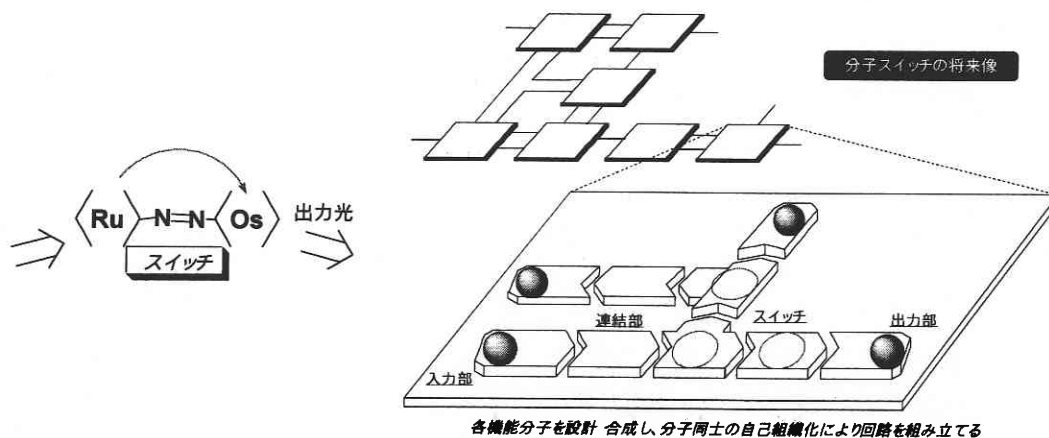


図15 分子スイッチの将来像

従来の有機機能材料，これは多様な分子機能を持つ様々な分子を，共有結合の組み替えでつくって行くわけですが，最初に言いましたように現在でも 800 万種，そしてその数はもっとも増えていきます。それからその組み合わせ，つまり配合でそれぞれ違う機能を持つ分子を混ぜる。つまり分子の種類と組成の多様性で，いろんな機能材料がつくられてきております。

(スライド，図 16)

だけれども，超分子材料が目指すものは何かというと，さらに配列，配向，つまりその分子の並びまで制御するという新しい軸を加えて，生体のような高度な機能を発現するということであり，新しいコンセプトです。つまりこの図の構造軸の方向に広がっていきたい。また，単に空間的に制御するだけではなくて，それぞれの構造間をダイナミ

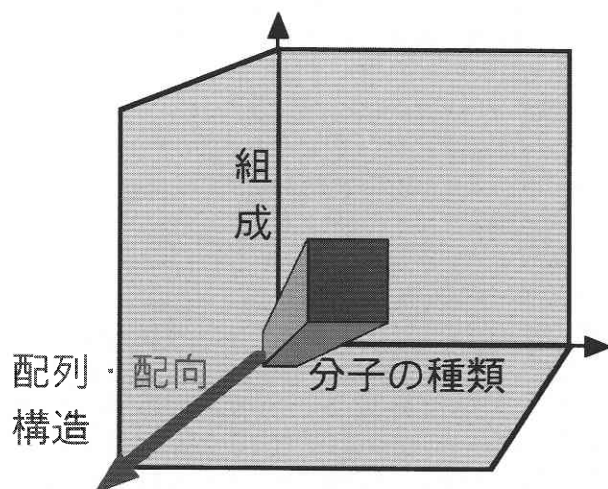


図 16 超分子材料の目指す方向

ックに制御することによって，もっと高い機能が出せるのではないかと。そして，そこに要求される要素技術としては，機能分子，空間制御，システム化と動的制御です。特に動的制御については，空間的のみならず時間軸での制御まで入ってきますので，非常に高い機能が発現できる。そのようにして創り出される材料が，有機超分子材料ではないかと考えております。これが決して夢物語ではないというのは，我々生体を見ていただければ判ると思います。生体の機能を真似するという意味で，バイオ・ミメティック・ケミストリーという用語が盛んに使われておりましたけれども，この有機超分子材料というのは，バイオ・ミメティックだけではなくて，生体機能のエッセンスだけを頂戴して，もっとも新しいものをつくっていくことを目指しています。その意味では，最近使われているバイオ・インスパイアード・ケミストリーという言葉が相応しい分野といえます。先ほどの分子素子の話でも，生体とはまったく違うシステム，そういうものが出来るのではないかと考えております。

時間がなくて十分説明できませんでしたが，F棟の6階に私たちはおりますので，来ていただければ，もう少し精しいお話ができるかと思います。

(スライド)

最後に，今日紹介した私たちの仕事については，私の研究室の務台助手，吉川技官，それから大学院学生の赤坂，高澤君をはじめ研究室一同の仕事を話をさせていただきました。ここでお礼を申し上げます。ご清聴どうもありがとうございました。

(了)