

分子集合体材料と分子機械



夢はバラ色

原 田 明*

Molecular Assembly Materials and Molecular Machines

Key Words : Cyclodextrin/Molecular Tube/Polymer Complex/Supramolecule

1. は じ め に

人類は自然界にある“もの”を利用して文明を築いてきた。金属，セラミックス，ポリマーなどいろいろな物を材料として利用し加工していわゆるバルクテクノロジーの時代を形成してきた。超LSIの製造技術のリソグラフィもその一つである。近年，原子や分子レベルでの複合化により特異的な物性や機能を実現し，材料の付加価値を高めようという研究が始められている。一方，生体系では分子や高分子が特異的な相互作用によって分子集合体を形成し，さらにそれらが複合化し，組織化し，器官，細胞を形成してより高次の構造，機能，物性を発現し，生命を維持している。このような分子レベルでの規則的な複合化ができれば材料は無限の可能性を与える。原子や分子レベルでの物質の取り扱いが化学の得意とするところである。最近，化学の分野では分子認識，ホスト-ゲストの科学について多大の関心が寄せられており，いろいろなホスト分子による低分子ゲストの認識について膨大な報告がなされている。分子認識により組み上げられた新しい分子種，超分子の誕生は分子の組織化など構造形成のみならず，分子集合体材料や分子情報プロセッシング，分子素

子，センサー，エネルギー変換材料，さらには分子機械の構築など，新たな機能の実現へと展開されようとしている。ここでは筆者らが最近，手がけているシクロデキストリンとポリマーとの錯体形成を例にとって紹介したい¹⁾。

2. 分子集合体材料

分子が規則正しく配列し，集合体を形成することによって個々の分子では見られないような機能が発現することがある。結晶や膜など同種の分子の集合体でもその集合の仕方で性質，機能は大きく異なる。異種の分子の組織体となるとその組み合わせ，構造などの多様性は大きく，無限の可能性がある。ブレンドやアロイ，コンポジットなど異種の原子や分子を混合する方法があるが，その性質，機能については統計的な色彩が強い。一方，生体系は分子の集合体であり，種々の高度な物性や機能を発現している。これは生体系が分子から超分子，器官，細胞，組織といった階層構造からなりたっていることによる。人工の材料の構造は生体系の組織の構造と大きく異なっているが，材料も分子レベルで組織化することによって未知の機能を発揮することであろう。

3. シクロデキストリン-高分子錯体

シクロデキストリンはグルコース（ブドウ糖）が6個から8個環状に結合した分子でドーナツのような形をしている（図1）。この分子は糖で出来ているので水溶性であり，生体内に入っても安全である。この分子の中央の空洞内に

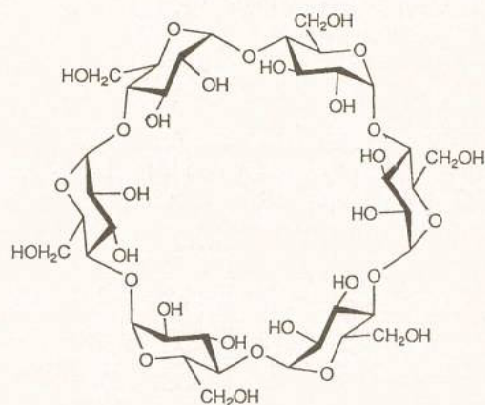
*Akira HARADA

1949年9月8日生

1977年大阪大学大学院理学研究科
高分子学専攻博士課程修了現在，大阪大学理学部高分子学科，
助手，理学博士，高分子合成，生
体高分子

TEL 06-844-1151（内線4241）



図1 α -シクロデキストリン

種々の小さな分子やイオンを取り込むことは以前から知られていたが、大きな分子やポリマーとの相互作用についてはまったく知られていなかった。筆者らはシクロデキストリンとさまざまなポリマーとの錯体形成について検討したところ、シクロデキストリンは特定のポリマーと特異的に錯体を形成することを見いだした²⁾³⁾。たとえばもっとも小さな空洞を有する α -型のシクロデキストリンでは細いポリマーであるポリエチレングリコールを取り込み錯体を形成するが、より太いポリマーであるポリプロピレングリコールとは錯体を形成しない。ところが α -型より環の大きな β -型では逆に太いポリマーを取り込み、細いポリマーとは錯体を形成しない。シクロデキストリンの環の大きさとポリマーの太さの間には厳密な相関関係があり、ポリマーの鎖がシクロデキストリンの環に完全にフィットした時にのみ錯体が形成される。このような錯体は初めての例であり、分子の集合体材料として様々な新しい性質や機能の発現が期待される。

4. 分子機械

近年、超LSI製造技術などの進歩によりミクロン以下の微細加工技術が可能になり、これらの技術を駆使して微小機械を目指したマイクロマシンの研究が始められている。しかし、上述の技術は従来のバルクテクノロジーを利用したものであり、機械の原理、概念は従来のものと変わらない。そこでさらに小さく、ナノメー

トル(10^{-9} m)あるいはそれ以下の領域の微小な機械をつくろうとすると分子を部品として用いることになる。

機械とは『物体を組み合わせて一定の構造をもたせ、その部分の相互作用によってエネルギーを有用な仕事に変え、所要の目的を行わせるシステム』とされている。この中の“物体”を“分子”に置き換えると分子機械となる。分子機械はさらに分子特有の性格を持つことになる。生体内では酵素や抗体、ウイルスなど分子(あるいは分子集合体)レベルでのいろいろな機械が働いている。生物自身、分子で組み立てられているので一種の分子機械と考えられる。

しかし、分子から出発して分子を組み立ててある構造体を形成させ、機能を持たせようとすると、これは化学の領域である。現在、原子や分子を一個ずつSTMの方法でマニピュレートすることが可能になってきた。しかし、一つ一つの分子を移動できても、多くの分子や高分子をマニピュレートすることは難しい。これを克服する一つの方法が分子の組織化であろう。分子設計の段階で構造を形成するように設計しておく必要があるが、部品を作っておけば自動的に分子がより集まって集合体が出来、組織ができあがることになる。

5. 分子のネックレス

筆者らは分子の部品としてシクロデキストリン(CD)に着目した。先に述べたようにシクロデキストリンの水溶液とポリマーの水溶液を混合するとポリマーの鎖がシクロデキストリンの穴を次々に通り抜け、ネックレス状の構造体を形成する。しかも環の大きさとポリマー鎖の太さとは完全にフィットした時にのみ錯体形成が起こる。このままではシクロデキストリンはポリマー鎖からはずれてバラバラになってしまうのでポリマー鎖の末端に崇高い置換基をつけ、シクロデキストリン環がポリマー鎖から抜けないようにした(図2)⁴⁾⁵⁾。この分子はまさに軸(axile)を通ったRotarであり、エネルギーを与えてやればローター(CD)は軸に対して移動するであろう。さらに軸(ポリマー鎖)が十分に長ければビーズ(CD)は軸に沿って左右に回

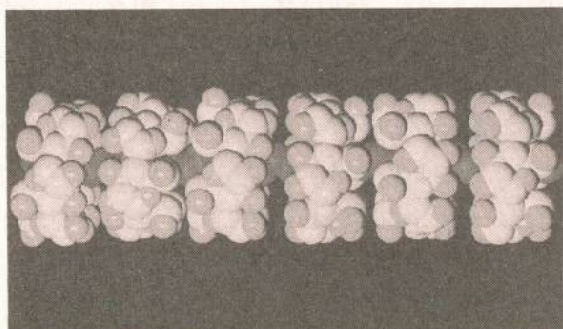
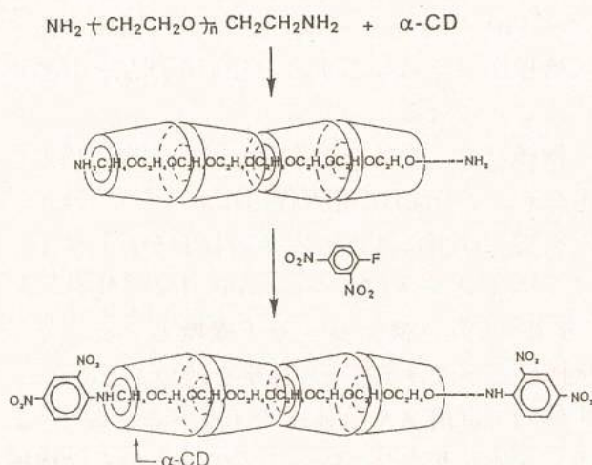
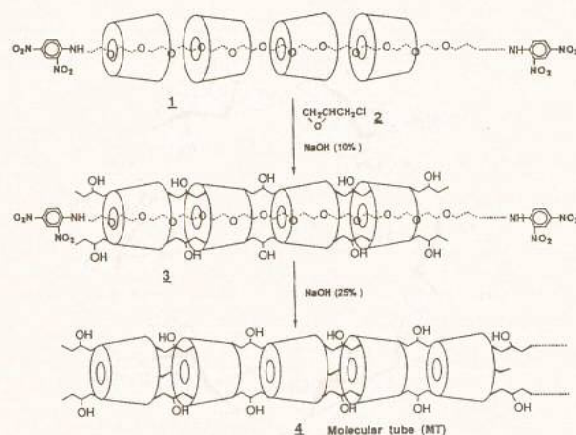


図2 分子ネックレスの合成

転するであろう。ポリマー鎖の中に芳香環の相互作用のいくぶん強いところ(ステーション)を組み入れてやれば、そこで止まったり、動いたりする。これを利用して分子レベルで情報を記録できる分子素子への可能性を示唆しており、分子コンピューターも夢ではなくなってきている。工学の面からはモーターを限りなく小さくすると摩擦のためにロータが回転しなくなるといわれているが、分子レベルではロータが回転していることが核磁気共鳴スペクトルにより明らかである。

6. 分子のチューブ

さらに筆者らは分子のネックレスのビーズに相当する隣同士のシクロデキストリンを化学反応により架橋し、結合し、その上で両端の大きな置換基をとりはずすことにより、直径0.45 nmのチューブ状のポリマーを得ることができた(図3)⁶⁾。このチューブは糖からできているので水に溶け、生体内でも安全である。種々の医薬の分子カプセルや分子やイオンのチャンネルとしてまた分離材料や触媒としての利用も考

図3 分子チューブの合成
えられている。

7. おわりに

外部の情報を鋭敏に感知し、応答する分子レベルの機械の開発は医療のみならず、われわれの五感をより精密によりスペクトルを広く補い、人類が生き残るために重要な課題であると信じる。もう一つ重要なことは自己修復性と自己増殖性であろう。困難なことではあるが生物は既に行っていることである。特有の機能と自己修復性、自己増殖性をあわせ持ったソフトな分子機械の登場が待ち望まれている。今日、人間は自然化学の発展に伴い、異なる分子を結合させ、規則性のある組織を創製する段階にまでたどり着いた。どのような組織をつくればどのような機能を発揮するか、その門口に立つにいたった。今後、科学のあらゆる分野との協同により、この夢が実現することであろう。

文 献

- 1) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Proc. Japan Acad.*, **69**, B, 39 (1993).
- 2) A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990).
- 3) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993).
- 4) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992).
- 5) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993).
- 6) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.