



音で集まる分子の発見

直田 健*

Molecules That Assemble by Sound

Key Words : ultrasound, instant gelation, sound-initiated aggregation

1. はじめに

大学院の改組に伴って、機能材料設計学講座という名目上新しい組織に助教授として移った1996年、合成手法の開拓研究を一旦止め、新しい分野を目指して機能ある分子をつくりたいと夢のようなことを考えてテーマを設定し、新しい機能性遷移金属錯体の合成に取り組んだ。酵素のような多様な構造と機能を持つ分子素子の構築を夢見て、研究に取り組んでは見たが、失敗の連続であった。思い通りに分子が合成できず、有効な解析方法もわからず、学生と日夜格闘し何を研究しているか人に言えない日々が続いた。

化合物合成を貫徹しないと何も始まらないと、ついに、夢の酵素類似機能などさておき、禁断の金属パラジウムに手を出した。機能を発現する遷移金属分子素子のいずれもが、金属中心に分子骨格を創り出すための接合部分と、仕事をする活性部分を持つ。酵素で活躍する金属はいずれも結合の手の数が多く、たんぱく質と接合した残りの活性部位をしっかりと備えておりその働きは精緻で多様である。一方パラジウムの結合の手の数は遷移金属中最少の4本で極めて単純。それをすべて骨格合成に利用すれば、残りの「働き手」はなく精緻な機能など出るはずもなかつ

たが、単純な動的挙動や積層構造ぐらいは観察できるはずと背水の陣の思いであった。

さすがに、パラジウムを素材に用いると異性体の可能性が極端に少なく、目的とする化合物は、それでも格闘の後合成できた。新規化合物ではあるものの、そんなものつくってどうする、という声がよく聞こえてきそうな、見る者が見れば石ころのごとき化合物だ。実際、試行錯誤段階では複数の研究科外の方に、かような不活性化化合物では研究する意味がないという厳しいご意見や貴重なアドバイスを頂き続けた。それでもついに研究武器を手に入れた、助かった、解析してデータ出すぞと、燃える私に大学院学生さんはこう言った。「溶液にすると固まってしまっても何事もできません。」ここまで数年、もはや今後の方策もすぐには出ない私を前に、しかし彼は、何気なくこう付け加えたのだ。「超音波をかけたら固まってしまったのです。」「音で集まる分子」発見の経緯である。この分子には、このときは生身の人間として、その後も科学の素材として、本当に心躍る面白い経験をさせてもらっている。

2. 刺激応答性低分子集合技術

まず分子が集まって固まる現象について若干述べておきたい。小さな分子が寄り集まると、溶液状態で自由運動する分子とはまったく異なる機能を発揮することが、最近の研究で続々と明らかになり、低分子の分子集合は物質変換研究における新しい潮流になりつつある。中でも、何らかの刺激に応答して、集合する分子の開拓は、機能発現のため最も重要視されるべきテーマである。

近年、分子集合に関する基礎研究により、「光」を外部刺激とする分子集合が見出された。光スイッチング部位としてアゾベンゼンを有する分子を用いると、可視光では分子集合が起こってゲル、UVを照射



* Takeshi NAOTA
1957年9月生
1982年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士前期課程修了
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻機能物質化学領域、教授、工学博士、有機化学
TEL 06-6850-6220
FAX 06-6850-6224
E-mail : naota@chem.es.osaka-u.ac.jp

し続けてしばらく放置するとtrans-cis光異性化が起こって分子集合しない分子に変わることによって溶液に戻るといふもので、第3の分子を中に入れない光照射という遠隔操作で分子集合を制御する重要な研究である。この方法では、現時点ではもともと固まっていたゲルに光に当て続けて待つことで溶液に戻すことしかできない。しかし、おそらく皆が欲しがれる機能は、何らかの刺激をピッと短時間に照射すれば、その瞬間にさらさらの液体がパッと固まるような現象であるはずである。

3. 音は外部刺激として使えるのか

分子集合の外部刺激に「音」を用いることができれば、発振機器は光よりも格安で、またスピーカから多様な音楽が流れているようにその制御はきわめて容易であるので、夢は広がる。もしも、極めて短い音に呼応する分子集合が可能ならば、本来分子集合で変化する物性としての流動性、弾性、光透過度、揮発性等の制御が、音という遠隔でクリーンな刺激で可能になることになり、危険物の漏洩の瞬時回避(図1)や、安全運搬管理、弾性自在調整クッションや耐震機構、光量調整シャッター、揮発性バルブなど、日常生活全般におけるあらゆる分野での応用が期待され、それにより社会にもたらされる恩恵は計り知れない。

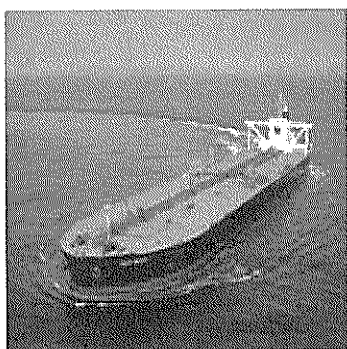


図1. 音による分子集合の応用例：危険物漏洩瞬時回避

しかし、音響は、分子の併進運動そのものであるもので、結果として溶媒が分子集合の弱い非共有結合相互作用に参与してこれを開裂することが良く知られており、逆に集合を誘起することは考えられない。実際に、音響照射による分子集合の破碎の原理は食

品ゲルの軟化やミセル生成に使用されており、上述の音を分子集合の外部刺激として用いる構想は、営々と人類社会で使用されてきた原理を無視したアイデア倒れとでも言うべきものであるはずであった(図2)。

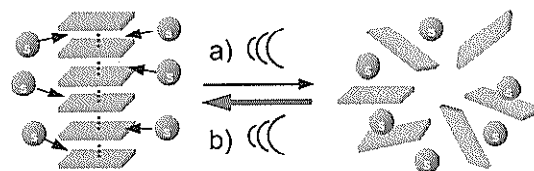


図2. 音響分子集合(path b)は科学常識(path a)と完全逆行

4. 音で集まる分子：その集合原理

この課題は、情緒的に言えば先述の経緯で、科学的には、図3に示す「運動会の全員集合モデル」と呼ぶのが最もふさわしい新しいタイプの開始段階と成長段階を持つ分子集合の原理が解決することになる。分子内 π -スタッキングによって安定化した洗濯バサミ様分子は、通常は分子間相互作用を起こさず安定化し、自由運動を行う状態にある(状態a)。まさにマスゲームにおいて子供が運動場を自分勝手に自由に駆け回る状態である。短い超音波の照射は一部の分子における分子内非共有結合性相互作用を開裂し、分子間相互作用への変換がなされる。全員集合の短い笛を合図に一部の子供が整列をし始めたところにたとえられる(状態b)。分子間相互作用によって生成した化学種は、末端部位の高い会合性不安定構造の故に、その後の超音波の連続照射なしに、自由運動状態の分子との自発的連続的会合を誘起する。まさに出遅れた子供が、その後先生に続けて笛を吹かれることなく自発的に列へ並びに走る状況である(状態c)。

この洗濯バサミ分子こそ、先述の偶然の産物、2核パラジウム錯体 anti-1である。この分子は、パラジウム中心に金属平面の弱いd- π 共役に基づくちょうつがい機能を持っているため、上述の分子内および分子間 π -スタッキングの絶妙なバランスを超音波刺激で制御できる素材である。「動的挙動を見て積層構造ぐらいつくりたい」という当初の思いが、驚くべき機能を添えて実現された。

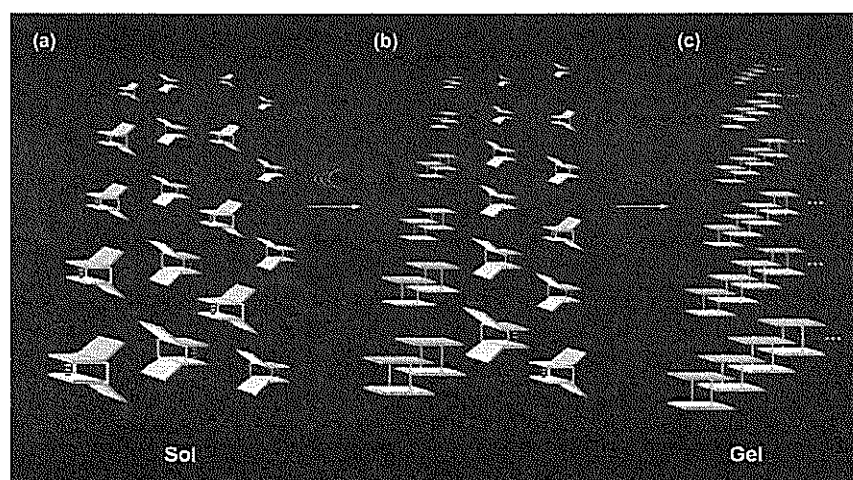


図3. 運動会の全員集合モデル：開始および成長段階を持つ新しい集合重合

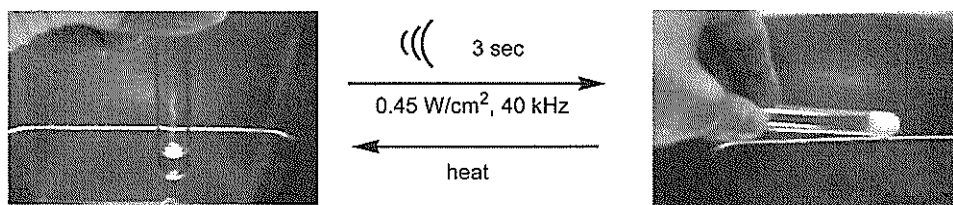
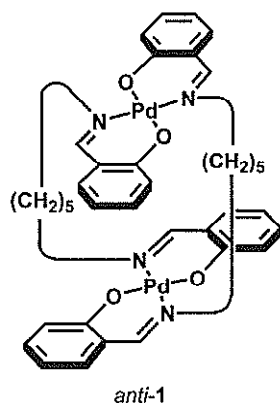


図4. anti-1の安定なアセトン溶液への超音波照射による瞬時ゲル化



5. 超音波の短時間照射による安定溶液の瞬時ゲル化

この錯体の有機溶媒の溶液は安定で、長時間の室温保存においても自発的なゲルや前ゲル状態の形成等いかなる分子集合による様態変化も起こさないが、これに3秒程度の短時間超音波を照射すると、瞬時にゲルが形成され流動性を消失する。この際、溶媒にシクロヘキサンを用いた場合は、光透過性が保持

されてゼリー様の透明ゲルが、酢酸エチルやアセトン、トルエン等では光透過性も消失し、プリン様のゲルが形成される。図4の写真は、室温で長期安定な $1.20 \times 10^{-2} \text{ M}$ のアセトン溶液を、水を張ったレンズクリーナ等に用いられる超音波洗浄器(単位面積あたりの超音波照射出力 0.45 W/cm^2 , 照射周波数 40 kHz) に浸して3秒間の超音波照射を行なう直前および直後のものである。室温で決してゲル化しない透明で粘度の低い希薄溶液が、超音波照射で瞬時にゲル化する状況が観測される。これまでで最も速い安定ゾル状態からの外部刺激によるゲルの形成としては、マレイン酸誘導体からフマル酸誘導体への光異性化による方法があるが、量論反応の完了に水銀灯での光照射に30秒の時間を要し、ゲルは元の不安定系であるシス体のマレイン酸へは再度の単離生成操作を施す以外に再生させる方法がないため、ゾルゲル制御のスイッチングに実用的に使用することは不可能である。

このゲル形成の、もうひとつの重要な点は、この手法で生成させたゲルが、分子の配座変化のみによ

る分子集合に由来するものであるため、熱で容易に元の安定溶液に戻せることにある。戻した溶液は、超音波を照射するまでは溶液として安定である。このゾルーゲル相を任意に制御できる現象は、これまでの暖めて溶かしてゾル、冷えればゲルの従来のゾルーゲル変換と如何に異なるかが理解されよう。

6. おわりに

本稿では、開発の経緯や、現象の持つ意味や新規性を述べることで、大部分の誌面を費やした。詳細な構造論的、速度論的解析や現象の解釈に関しては、原報¹⁾および研究室のインターネットサイト(<http://cobalt.chem.es.osaka-u.ac.jp/orgsyn/index-j.html>)の解説を参照されたい。このサイトを経て、超音波照射による瞬時ゲル化のmpeg動画をアメリカ化学会からダウンロードできる。これまで人類が遭遇してこなかった現象であるので、どなたにとっても一見の価値があるのではないかと考えている。本研究は、

Chemical Engineering News²⁾, New Scientist Magazine³⁾をはじめとして世界の多くの有力サイエンスメディアが論文発表とほぼ同時に速報で報じており、ヨーロッパではテレビ放映も予定されている。世界のメディアの見識とレスポンスの速さにこちらが逆に感心している次第である。

参考文献

- 1) "Molecules that assemble by sound : an application to the instant gelation of stable organic fluids", T.Naota, H.Koori, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9324 (2005).
- 2) "Instant gelation using sound", *Chemical & Engineering News*, Vol.83, number25, p. 24, June 20, 2005
- 3) "Blast of sound turns liquid to jelly", *New Scientist Magazine*, no. 2505, June 25, 2005.

この記事をお読みにになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。

事務局で著者と日程を調整して、お知らせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2ヵ月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必要事項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合はそれぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に添えない場合もありますので、予めご了承ください。