

はじめに

“超分子”とは、複数の分子が分子間相互作用（水素結合や π - π 相互作用、疎水性相互作用、ファンデアワールス相互作用など）を介してお互いを認識し、会合することで形成される秩序のある分子集合体である。分子認識により駆動される分子集合現象は、生体内では随所に見られ、DNAの二重らせん構造や複合タンパク質の形成はその典型である。生命現象における分子認識は複雑であり、この分子認識現象を我々が自由に操るのは、極めて難しいと思われた。しかし、クラウンエーテルとアルカリ金属イオンの包接錯体が発見され、分子認識現象は身近なものとなった。その後、分子認識により形成される多種多様な超分子錯体が開発され、分子認識の化学は高次の分子集合系を扱う超分子化学へと発展してきた。本研究報告書では、我々がこれまで行ってきた研究成果とそれらを基盤とした超分子ポリマーの開発、自己修復材料への展開の基礎的知見について報告する。

1. これまでの研究成果

1.1 カリックス[5]アレーンを用いたフラーレンの分子認識

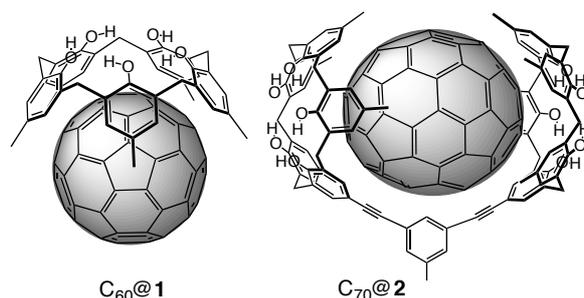


Figure 1 Calix[5]arene-fullerene complexes.

カリックス[5]アレーンは、五つのフェノール性水酸基の環状水素結合により大きな円錐形の空孔をもつ（図1）。この分子は人工ホスト分子として機能し、ファンデアワールス相互作用などを利用することでゲスト分子を空孔に包接する。カリックス[5]アレーンの形状認識能は非常に高く、ゲスト分子の形の微少な違いを識別することができる。典型的な例としてフラーレン類の分子認識が挙げられる。カリックス[5]アレーン**1**はC₆₀の形状を精密に認識し、選択的に包接した（図1、表1）。また、包接錯体の結晶構造から、**1**の五枚のベンゼン環とC₆₀の π - π スタッキング相互作用が、包接錯体の安定化に大きく寄与していることが明らかとなった（図2）。

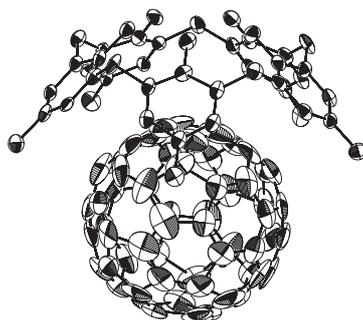


Figure 2 Crystal structure of the host-guest complex.

Table 1. Binding constants (K_a) for the complexation between **1** and fullerenes in toluene at 25 °C.

	$K_a / \text{L mol}^{-1}$	
	1	2
C ₆₀	1,670	68,000
C ₇₀	380	118,000
C ₇₆	250	200,000
C ₇₈	150	300,000
C ₈₄	55	53,000

次に開発した **2** は二つのカリックス[5]アレーンにより形成される大きな空孔を有しており、フラーレンを強く包接する。**2** のフラーレンに対する会合力は **1** に比べ数倍から千倍まで増加した。また、**2** は **1** の場合と異なり C₇₀ 以上の高次フラーレンを選択的に包接する。その会合力は C₇₈ で最大となり、**2** は $\log K_a = 5.4$ 以上の強い会合を示した。ここで紹介したカリックス[5]アレーンホスト分子によるフラーレンの選択的認識は、フラーレンの微細な形状識別に成功した希な例である。

1.2 ビスポルフィリンクレフト分子の特異な会合と分子認識

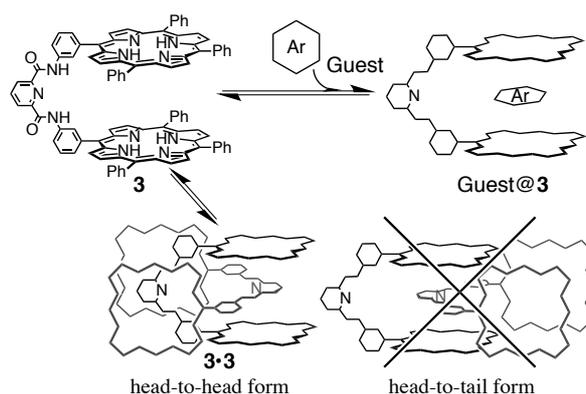


Figure 3 Schematic representation of supramolecular complexation of **3**.

π - π スタッキング相互作用は分子間の会合を制御するために有効な相互作用の一つである。平面性の高いゲスト分子を π - π スタッキング相互作用により包接するクレフト分子の開発は古くから多くの研究者が手がけてきた。特に、電荷移動相互作用を組み

合わせると包接錯体の安定性は飛躍的に上昇する。

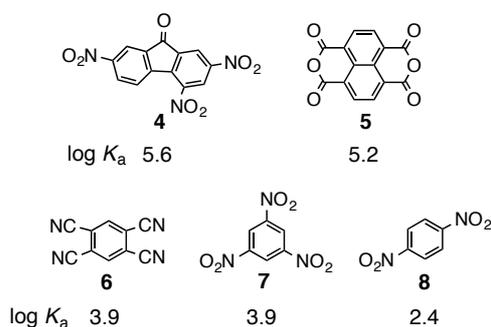


Figure 4 Guests and the binding constants of **3** in chloroform at 25 °C.

ビスポルフィリンクレフト分子 **3** は、電荷移動相互作用と π - π スタッキング相互作用を協同的に利用して図 4 に示す電子不足なゲスト分子 **4–8** を包接する (図 3)。特に、広い π 平面と電子求引基をもつ **4** や **5** の会合定数 $\log K_a$ はそれぞれ 5.6 と 5.2 と大きく、**3** に強く結合した。一方で、 π 平面の小さな **6** や **7**, **8** の会合力は **4** や **5** に比べ小さかった。

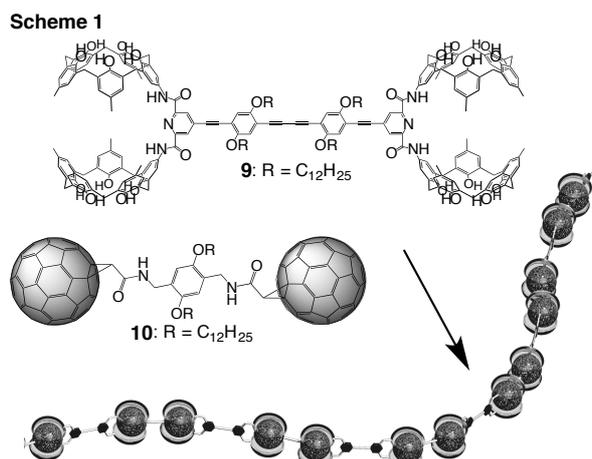
3 のもう一つの特徴は、二つのポルフィリンをつなぐピリジンビスカルボキシアミド部位を包接し、自己相補的二量体 **3•3** を形成することである (図 3)。二量体 **3•3** の構造には head-to-head 型と head-to-tail 型の二種類の異性体が存在すると考えられるが、この系では head-to-head 型の二量体構造のみが、選択的に生成する。この二量体の会合力はそれほど大きくないため ($\log K_{\text{dim}} = 3.7$)、ゲスト分子 **4** を添加すると瞬時に **4@3** に分解した (図 3)。このように、**3** は二量体 **3•3** と **guest@3** の二種類の会合構造を可逆的に制御できるため、刺激応答性材料の基盤分子として興味を持たれる。

2. 本研究において実施された研究成果

近年、高分子化学の領域においても超分子化学の概念が注目されており、この概念や手法を巧みに利用した新規機能性高分子材料の開発が盛んになっている。その中でも、“超分子ポリマー”は新たなカテゴリーに属する高分子材料として特に興味を持たれている。超分子ポリマーとは、単量体が分子間相互作用によって配列制御された重合体のことである。超分子ポリマーはその可逆的性質のため、共有結合で形成された従来型のポリマーとは異なる物性をもつことが期待され、1990 年代初頭から研究されてきた。最近では、高い選択性や特異性を分子間相互作用に付与することで超分子ポリマーの配列構造を自在に制御できるようになっている。筆者らは、これまで開発してきた包接構造を用いた超分子ポリマーの合成について検討したので、報告する。

2.1 フラーレンを主鎖にもつ超分子ポリマー

フラーレンの直接重合により得られるポリマーは炭素材料として注目され、1990年代にその合成が試みられた。しかし、フラーレンは対称性が高いため、重合反応の選択性を制御することが難しく、構造制御されたフラーレンポリマーの合成は不可能とも思われた。しかし、超分子化学を用いることでこの問題を解決することができた。



フラーレン包接部位を二つもつホスト分子 **9** とダンベルフラーレン **10** は、連続的なホスト-ゲスト相互作用により重合し、主鎖にフラーレンが規則的に配置された超分子ポリマーを生じる (スキーム 1)。**9** と **10** を混合した溶液中には、1 μm 程度の重合度の高い超分子ポリマーの形成が確認された。

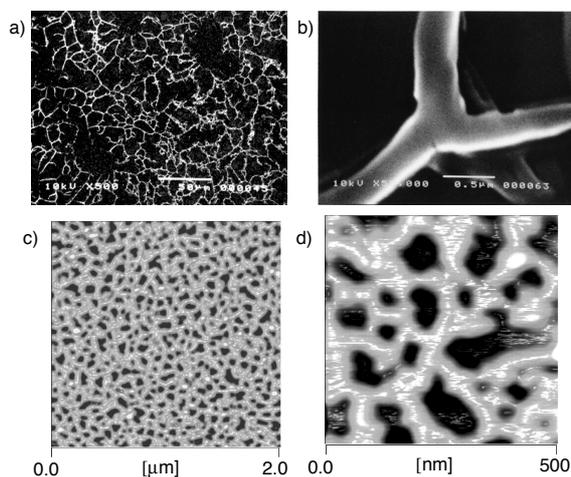


Figure 5 (a, b) SEM and (c, d) AFM images of supramolecular polymeric aggregates.

また、この溶液から調整された薄膜の顕微鏡像から、長さ 100 μm、幅 500 nm 程度の繊維状の組織が生じることがわかった (図 5a, b)。**9** と **10** の会合を阻害する C₆₀ を添加すると、この繊維状の組織は完全に消失したことから、この組織は **9** と **10** の逐次会合により生成するフラーレン超分子ポリマーであると結論した。

原子間力顕微鏡を用いると、フラーレン超分子ポリマーの微細構造を知ることができる。マイカ基盤上に調製されたフラーレン超分子ポリマーは均一な分散したポリマーネットワークを形成した (図 5c, d)。また、ポリマー組織の太さは均一で (図 5e)、その直径 (1.2~1.9 nm) はフラーレンとカリックス[5]アレーンの包接錯体の直径 (1.4 nm) とよく一致した。このことから、基盤上にフラーレンが規則的に配列した図 6 に示すような超分子配列構造が生じていると考えている。

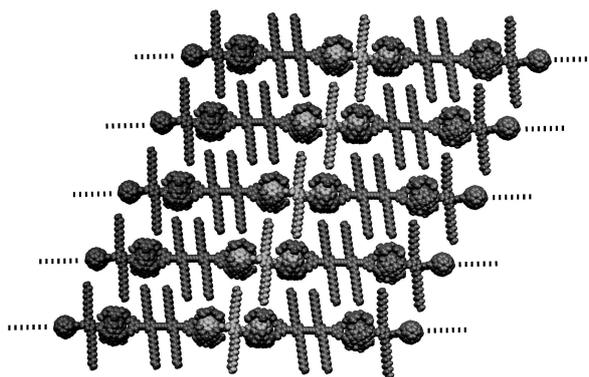
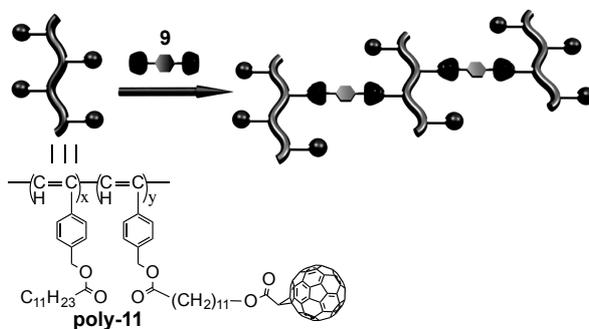


Figure 6 Schematic representation of supramolecular polymeric array.

2.2 超分子架橋によるポリマーの配列制御

Scheme 2



カリックス[5]アレーンとフラーレンの特異な分子認識はポリマー主鎖の架橋結合にも利用できる。ホスト分子 **9** は poly-11 の主鎖に結合したフラーレン部位を選択的に包接することで、このポリマーを架橋する (スキーム 2)。トルエン中で、**9** を poly-11 に添加すると、ポリマーの分子量が増加した。分子認識により生じる架橋結合は非共有結合であるため、外部環境によりその安定性が変化する。特に、溶媒効果は顕著であり、トルエン中で観測された分子量の増加は、カリックス[5]アレーンと C₆₀ の包接を阻害するジクロロベンゼン中では観測されなかった。従って、架橋結合の安定性は、溶媒中におけるカリックス[5]アレーンと C₆₀ との会合力に依存していることがわかった。

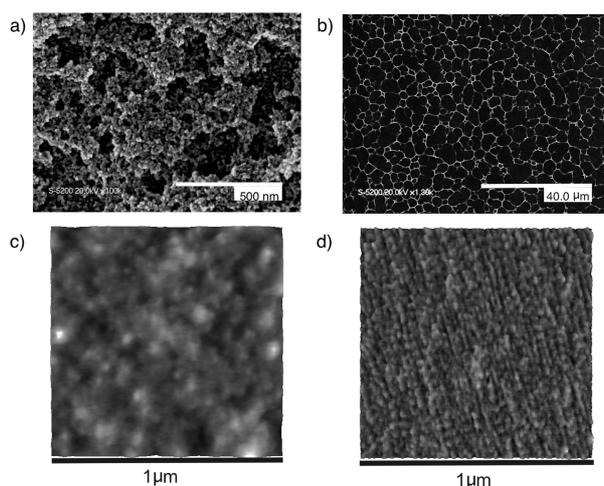
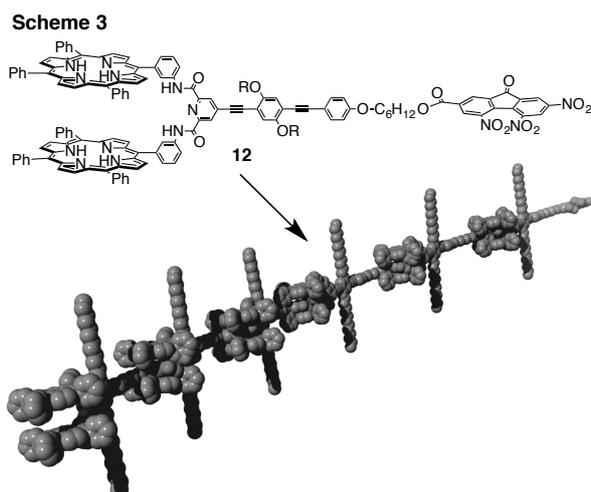


Figure 7 (a,b) SEM and (c,d) AFM images of **poly-11** (a,c) without **9**, and (b,d) with **9**.

分子認識を駆動力とした架橋結合は固体状態におけるポリマーのモルフォロジーにも大きな変化を及ぼす。**poly-11** はフラーレン部位と長鎖アルキル部位の相分離によりナノ粒子状の凝集体を与えた (図 7a, c)。ところが, **9** を添加すると粒子状のモルフォロジーは消失し, 分散したネットワーク構造の形成が確認された (図 7b)。また, **9** により架橋された **poly-11** は分子レベルで高度に配列された構造を形成していることがわかる (図 7d)。以上のことは, 分子認識による架橋結合が高分子の分子量を可逆的に制御するのみでなく, ポリマーの配列構造を分子レベルで制御できる新たな手法となることを示している。

2.3 ポルフィリン超分子ポリマー



ポルフィリンを高度に集積させた超分子ポリマーは, 光捕集などの特異な光機能を示すため, 近年注目を集めている。ポルフィリン超分子ポリマー合成の有効な手段として, 配位結合を利用した重合法が挙げられる。一方で, 完全な非共有結合によりポルフィリ

ンを重合した例は限られている。

前述べたように、ビスポルフィリンクレフト分子**3**とゲスト分子**4**は強く結合する（図3）。これらを連結したモノマー分子**12**は逐次会合によりhead-to-tail型の超分子ポリマーを形成する（スキーム3）。一般に、可逆的結合により生じる分子集合体の大きさは拡散係数の変化により知ることができる。**12**の拡散係数は濃度が高くなると、対応する単量体の拡散係数に比べて1/10まで減少した（図8a）。単純に球体近似を適用して重合度を見積もると、600量体以上の大きなポリマーが生成していることがわかる。また、**12**の溶液の粘度は高分子に特徴的な応答を示す（図8b）。**12**の濃度が24 mmol L⁻¹以上から、溶液の粘度が急激に上昇していることから、十分に成長した高分子構造が物理的に絡み合い始めたことを示している。つまり、可逆的結合で維持されている超分子ポリマーであっても既存のポリマーと同じ溶液物性を示すことが明らかとなった。

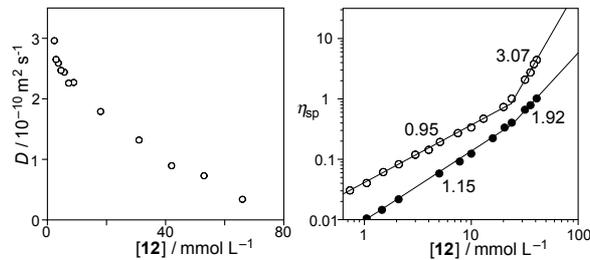


Figure 8 Diffusion coefficients (left) and specific viscosities (right) of **12** at a variety of concentrations in chloroform (open circle) and in toluene (filled circle).

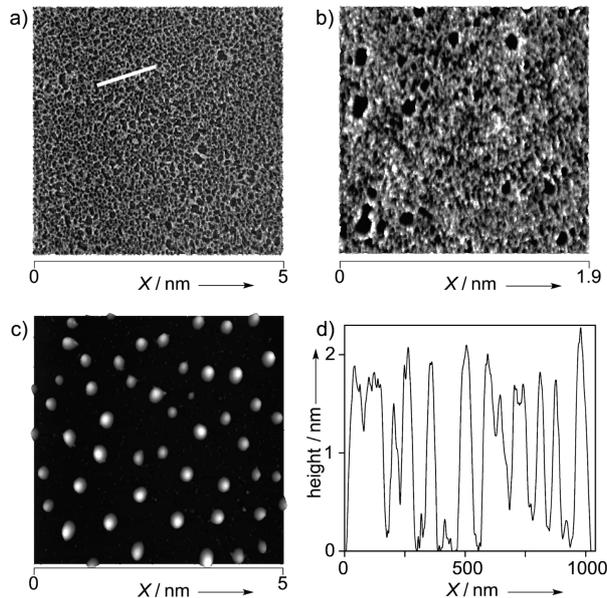


Figure 9 AFM images (a) of cast-film, (b) of spin-coated film of **12**, (c) of cast-film of acetyl analogue of **12**, and (d) cross section of white line in image (a).

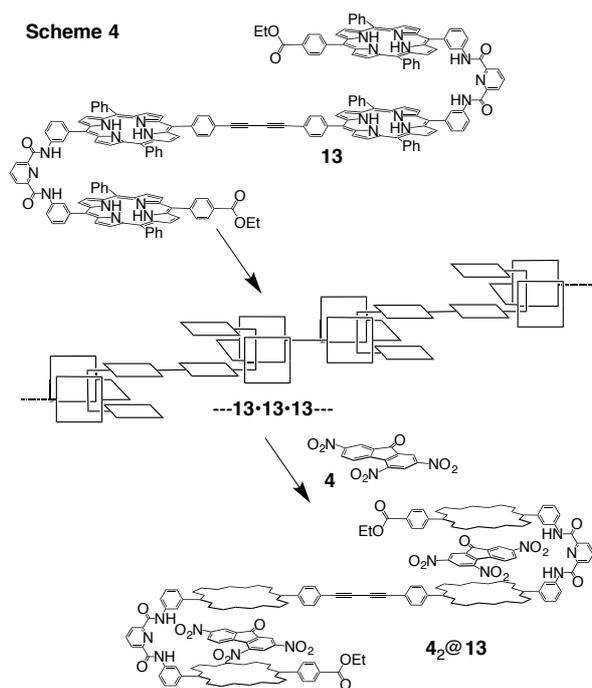
超分子ポリマーの生成は原子間力顕微鏡により直接確認できる。**12**の溶液をドロップキャストすると分散したポリマー組織が観測された（図9a）。一方、**12**の溶液をスピン

コートするとポリマー主鎖が部分的に配列する (図9b)。また, **12**のTNF部位をアセチル置換した化合物は凝集体を形成した (図9c)。これらのことから, TNF部位とビスポルフィリン部位の逐次会合が超分子ポリマー生成の駆動力であることが明らかとなった。

生じたポリマーの配列構造は観測された組織の断面の高さから推測できる。ポリマーの断面の高さ (1.8 ± 0.1 nm) がポルフィリンの幅と一致したことから (図9d), 基盤上でポルフィリン平面が垂直に配列したポリマーネットワークが生成していると推定している。

2.4 自己相補的二量化による超分子重合

ビスポルフィリンの自己相補的二量化も超分子ポリマーに利用できる。ビスポルフィリンを二つ連結した**13**は溶液中で逐次会合し, 超分子ポリマーを与える。ここに, ゲスト分子**4**を添加することで, 生じた超分子ポリマーが分解される刺激応答性超分子ポリマーを開発した (スキーム4)。



13 はブロードな ^1H NMR スペクトルを与える (図 10a)。これは, **13** が重合することで, 多くの配座や重合状態が共存することを示唆している。そこに, **4** を添加すると, スペクトルは瞬時に変化した。ブロードであったシグナルはシャープになり, 全てのシグナルを帰属することができる。これは, **4** の添加により, スキーム 4 に示す超分子錯体 $\mathbf{4}_2@13$ が生成することで, ポリマー構造が分解されたことを示している。

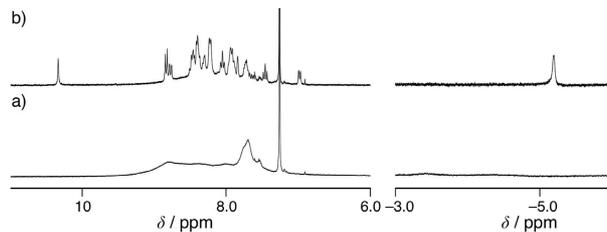


Figure 10 ^1H NMR spectra of a) **13** ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), b) **13** with **4** ($3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

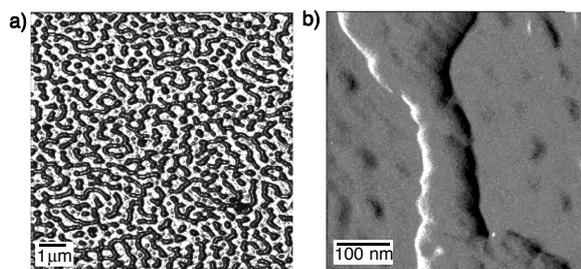
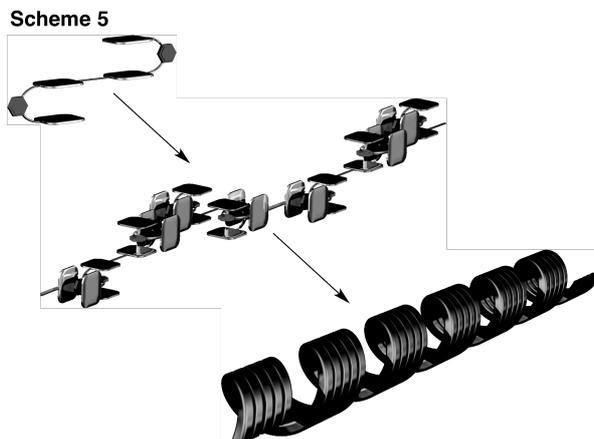


Figure 11 AFM images of cast-films prepared from a chloroform solution of **13**.

固体状態では、ポリマーによく見られる特徴的なファイバー組織が確認された (図11)。このファイバーは均一な組織であり、その詳細な構造を調べたところ、らせんを形成していることがわかった。現在、らせん構造の形成に関する詳細な機構は検討中であるが、スキーム5のように重合の初期過程でらせんが誘起され、それがバンドルすることで大きならせん構造を形成したと考えている。



2.5 ビスレゾルシンアレーンの超分子重合

レゾルシンアレーンはフェノール性水酸基と八分子のアルコールの水素結合により二量化し、トルエンなどの比較的小さなゲスト分子を包接する (図 12)。また、この超分子二量体はゲスト分子の包接により大きく安定化される。

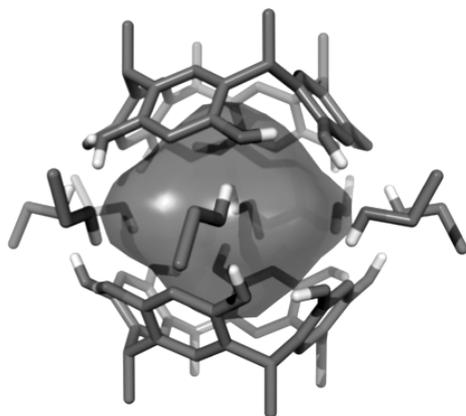


Figure 12 Calculated structure of resorcinarene dimer with eight ethanol molecules.

Scheme 6

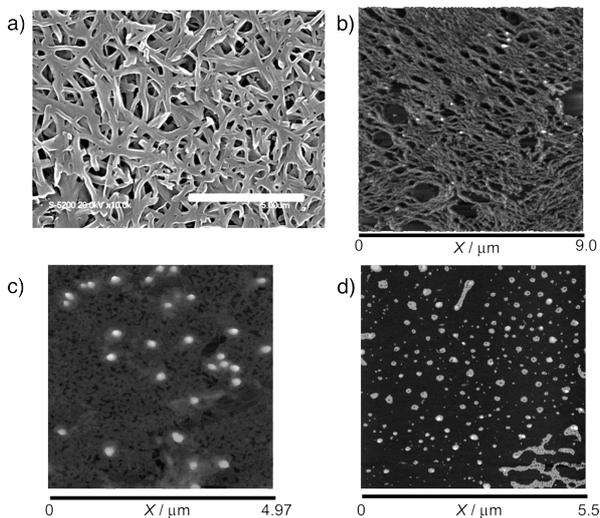
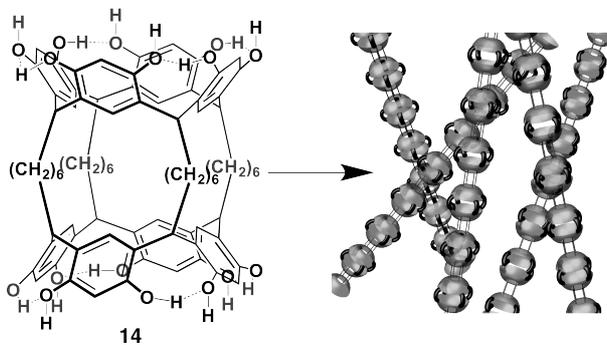


Figure 13 (a) SEM and (b-e) AFM images of cast films prepared from ethanol solutions of **14** with a-b) toluene, c) no co-solvent, and d) dimethylformamide. The white scale bar in (a) denotes 5 μm .

レゾルシンアレーンを二分子連結した **14** はゲスト分子を包接しながら重合し、超分子ポリマーを形成する (スキーム 6)。**14** をエタノールに溶解し、トルエンを添加すると、超分子ポリマーの形成を示唆するネットワークが確認された (図 13a, b)。ところ

が、トルエンを添加しない場合や、水素結合を阻害する DMF を添加した場合は、超分子ポリマーが形成されなかった (図 13c, d)。このことは、**14** の重合により生じる超分子ポリマーの主鎖が、トルエン分子の包接により、大きく安定化されていることを示唆している。

おわりに

本研究計画の目的である自己修復材料に展開するには、さらなる努力が必要である。しかし、分子認識による自発的集合を利用していることから、モノマーの分子設計によりポリマーの配列構造を自在に制御できること、ポリマーの重合構造が外部刺激に容易に応答することなど、超分子に特徴的な性質は自己修復材料や形状記憶などの機能性ポリマー材料創製の新たな指針を提供するものと考えている。今後は、可逆的結合の協同の利用により物理的強度を十分にもつ超分子ポリマーを開発し、自己修復現象を見いだしていきたいと考えている。