



# 「形」から見た高分子

## 手塚 育志 研究室 ~ 有機・高分子物質専攻



手塚 育志 助教授

分子単位で物を作るナノテクノロジーというものがあ。分子単位で物質を操ることで、ミクロな医療ロボットなどのように物質やシステムの可能性を極限まで引き出すものだ。このナノメートル単位の部品を様々な形を持った高分子で作ることはできないだろうか。手塚研究室では様々な形の高分子を作り出す研究をしている。これを応用すれば、分子単位でものを作るナノテクノロジーに応用できる。この無限の可能性のある高分子への挑戦を紹介しよう。



## 多様な形に挑戦

多くの人、高分子と聞くと細長い紐状の分子を思い浮かべるだろう。しかし、高分子は必ずしも紐のような形をしている必要はない。「高分子で様々な形が作れるのではないかと考えた手塚先生は、研究を始めたのである。

手塚研究室では、直鎖状の高分子と枝のある高分子を組み合わせることで目的の形を作っている(図1)。このとき、図1(a),(b)のように同じ形の高分子の組み合わせで2種類以上の形ができてしまうことがある。この場合に、改めて別の形の部

品を作り、それを組み合わせることにより一方の形だけを作り出すことを研究している。

例として図1形Xの高分子だけを作ってみよう。始めに環に枝が付いたような高分子を作る。次にそれを図1(c)のように組み合わせると、図1形Xの高分子のみが作られる。こうして別の部品を用いて段階的に高分子を組み合わせることで、作りたい形の高分子だけを作っている。

研究を始めたうちは星型や楕円形を作っていた。それから環状の高分子を作り、今は環の形の組み

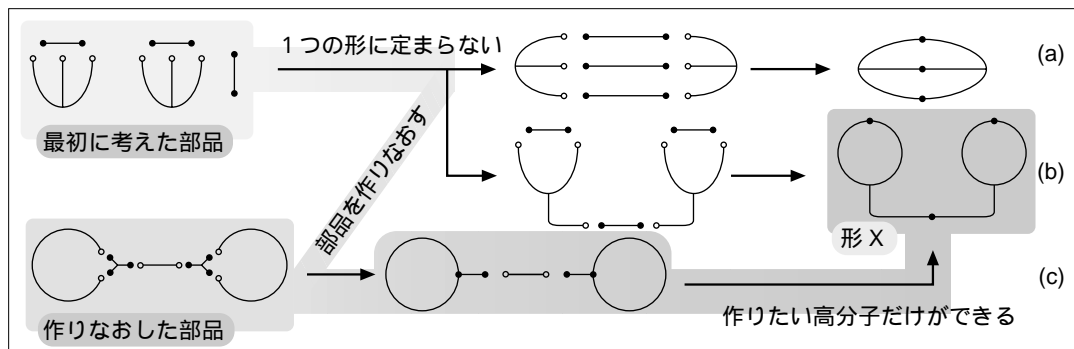


図1 高分子の形の組み合わせ

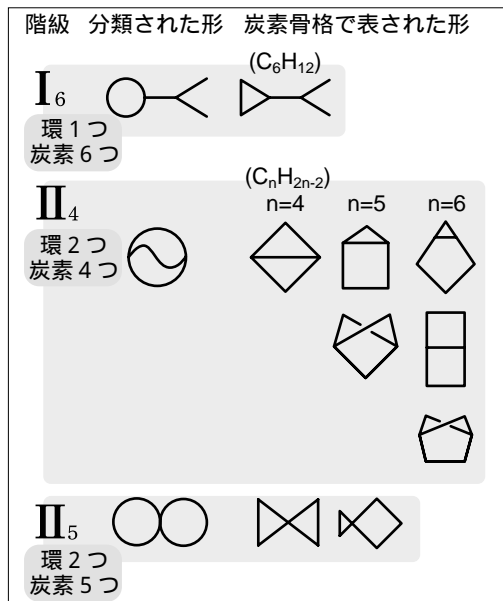


図2 高分子の階級付け

合わせでどこまで複雑な形を作れるかを試している。またさらに、手塚研究室では作りやすさを基準として、作られた様々な図形を階級付けしている。具体的には環や形を作る際に最小限必要な炭



## 望む形を作るために

高分子は基本となる単位分子（モノマー）がつながってできている。一般的に反応は、重合反応を始める分子（開始剤）を一端として一方向にのみ進行する。しかしこうして作られた高分子はどのように組み合わせても直鎖状もしくは環状の高分子にしかならない。様々な形の高分子を作るためには、枝のある高分子、つまり多方向に反応が進行する高分子が必要となる。

手塚研究室ではこのような高分子を作るのに成功した。例えば二方向に反応が進行する高分子を作ってみよう。まず、ベンゼン環の二つの水素を  $(CH_2O-SO_2-CF_3)$  という官能基に置き換えた化合物を有機溶媒で溶かす。そこにモノマーを入れると、ベンゼン環の官能基と反応し二方向に反応が進む高分子ができるのである。また同様に、三つの水素を官能基に置き換えたベンゼン環と反応させることで、三方向に反応が進む高分子も作りだすことができる。

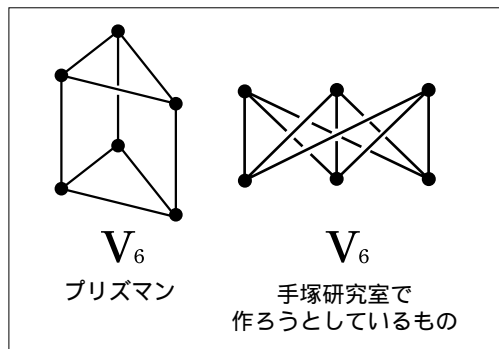


図3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の形

素の数に基づいて幾何学的に分類する（図2）。このように分類すれば、次の研究対象を決めたり、研究がどれほど進行しているかを判断したりする目安になる。また、形を整理することによりさらに面白い形が出てくる。

例えば、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>という分子といえば、ベンゼンを思い浮かべる人が多いだろう。しかし、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>という分子は、図3左のようにプリズマンと呼ばれる三角柱の形も考えられる。今、手塚研究室では図3右のようなさらに別の形をしたC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>を作ること目標にしている。

また、多くの重合反応では成長中のポリマーが互いに結合して反応が止まったり、その他複雑な反応が起こるために、分子量を制御することができなくなる。そこで手塚研究室では、途中で反応が止まることのない、「リビング重合」を利用して分子量を制御している。この重合法ならば、開始剤の分子の個数だけそれぞれの分子がほぼ同時に重合を開始し、同じ速度で反応が進むので分子量が制御できることになる。この反応はモノマーが無くなるまで続くので、開始剤の濃度及びモノマーの濃度を調節することによって、思い通りの分子量に制御することができるのである。この「リビング重合」を用いて、通常、手塚研究室では環一つあたり100個ほどのモノマーが連なる高分子を作っている。しかし高分子の形状を確かめるには分子量が小さい方が都合がよい。そのため、環一つあたり20個ほどのモノマーが連なる高分子も作っている。

手塚研究室ではリビング重合できる分子として、テトラヒドロフランを利用しているが、その代わりのモノマーとして、スチレンとエチレンオキシドを用いて高分子で思い通りの形が作れるかどうかを現在試みている。特にエチレンオキシドについては、他の二つのモノマーと違い水に溶けるという性質を持つ。この性質を利用して、水に溶けない高分子と水に溶ける高分子を組み合わせることで、生体膜のような新たな機能を持った高分子を作ること考えている。

こうしてできた分子を部品として用いるためには結合させる箇所を指定できなければならない。このためにする工夫を「静電的的自己組織化」と呼ぶ。これはまず、結合させたい分子の端をそれぞれ陽イオン化・陰イオン化させる。すると、陽イオンと陰イオンが電気的に結合することになる。しかし、この状態ではいくつものイオンが複雑に結びついている。そこで溶液を薄めていくと分子は分散し、陽イオン一つに対し同じ価数の陰イオン一つが結合した塩ができる。こうして分子

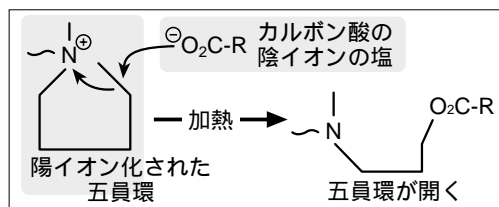


図4 高分子の塩

を選択的に結合させている。しかしイオン結合したままでは、溶液の濃度を濃くするとまた複雑に結合してしまう。そこで、イオン結合を共有結合に変えることで形を保とうと考えた。なぜなら、一度共有結合に変わったあとはイオン結合に戻ることはないからだ。そのために手塚研究室では、図4のように陽イオン化された五員環とカルボン酸の陰イオンの塩を用いている。これを加熱すると不安定な五員環の構造が開くことで、イオン結合が共有結合に変わる。手塚研究室ではこのようにして様々な形の高分子を作っている。



## 分子の形を探る

ここまでで様々な形の高分子をどのようにして作るかを紹介してきたが、作られた高分子の形はどのようにして確かめることができるのか。高分子の形の解析では通常、NMR（核磁気共鳴分光法）による構造解析を用いている。ここ手塚研究室ではNMRのより精密な解析法についても研究・開発している。

NMRというのは有機化学では重要な分析法の一つで、磁場中の原子核が吸収する電磁波の波長を測定して、各原子の周りの電子の状況について調べる方法である。一般的に、NMRでは主に水素について調べていて、隣に水素結合をしている水素があるというように、周りの電子の状況が異なる水素を区別できる。そのために、水素の結合の種類や数、結合している位置が分かるので、NMRでは様々な形の高分子を作ったと確認することができる。

また手塚研究室では、NMRを用いたセルロース誘導体の構造解析についても研究している。セルロースは通常、ヒドロキシル基を化学反応させて、それぞれの条件に合った誘導体に変えて使わ

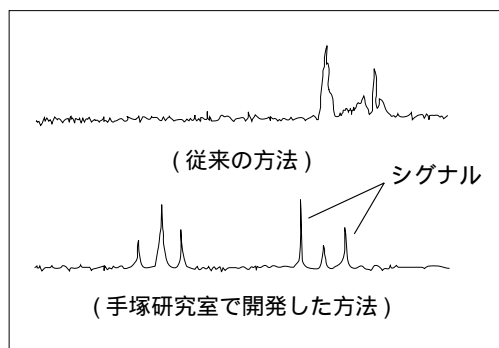


図5 NMR構造解析

れている。このとき、どの位置のヒドロキシル基がどの官能基に変わったかをNMRで解析していて、その解析方法について研究している。

従来の方法だと誘導体をNMRで見ると、複雑な処理をしていたにも関わらず置換基の分布が曖昧にしか分からなかった。NMRは測定する際に多少時間を要するため、まるで遅いシャッター速度のカメラのように作動する。これで誘導体を見ると、複数の置換基もしくはヒドロキシル基の

部分のシグナルが “ぼけ” てしまう。置換されずに残ったヒドロキシル基の形成する水素結合は結合の方向が定まらないからだ。

それならば残ったヒドロキシル基を化学反応で別のものに変えてやればいいと手塚先生は考えた。その方法でシグナルを分離することにはすでに成功していて、実用化もされている。図5は同



## 形に潜む可能性

さて、いろいろな形の高分子を作り、その形を確かめることもできた。ではここで作られた高分子は今までの高分子とどこが異なるのだろうか。

いろいろな形の高分子といっても立体的には直鎖状の高分子と同じように、絡みあってまりのような球状をしている。そのため、静止した状態ではそれほど違いがあるわけではない。しかし高分子が動いたとき、特に環状の高分子については大きく違いが出るのが分かってきている。

例えばプラスチックを作るとき溶かして鋳型に押し出して作る方法が一般的だが、そのとき分子がどのような挙動を示すかは質のよいプラスチックを作る上で大切な要素となる。分子の動きが速すぎればムラのあるプラスチックができ上がり、動きが遅すぎれば鋳型の端まで流れ込むまでに固まってしまうことになるからだ。紐状の高分子は蛇のように端から動き始めるために動きやすく、環状の高分子では端がないので動きにくいという特性を持つ。ゆえに様々な形の高分子の動き方が分かれば、作りたい型にあう高分子を選ぶことができるだろう。

他にも、結晶化挙動という点で直鎖状の高分子と環状の高分子には大きな違いが出る。直鎖状の高分子は分子の末端同士が揃ったときに、まるでジッパーが閉じていくかのように分子が揃うことができる。逆に環状の高分子には末端がないの

で、分子が一部揃ったとしてもその部分が離れずに結晶化することは難しい。つまり、分子が揃い始める部分のない環状の高分子は結晶化しにくいのだ。

結晶性というのはプラスチックの強度に関係する基本的な性質である。結晶性が高いと、一部で結晶ができたとき、その部分に次々と分子が揃うことになり、一つの結晶を大きく育てることになる。その結果、硬くて柔軟性のないプラスチックができることになる。この結晶は分子が密集しているので透明度も低くなる。逆に結晶性が低いと一つの結晶を大きく育てることができず、非結晶部がたくさんできることになる。このとき作られるプラスチックは柔軟性に富んでいる。また、分子が分散しているため透明度も高い。普段我々が使用するプラスチックは結晶と非結晶が混在している状態なので、結晶性の違いは日常的な場面でプラスチックの性質に大きく影響する。

また、立体的にも高分子を環などの形にしようという試みもある。チューブに針金を通すように、常に立体的な形にしようというものだ。この研究が進み、ピストンや歯車といった機械の部品を形として作れるようになり、またそれを立体的に固定できるようになれば、分子単位で機械などを作るナノテクノロジーの基礎になるだろう。

また、立体的にも高分子を環などの形にしようという試みもある。チューブに針金を通すように、常に立体的な形にしようというものだ。この研究が進み、ピストンや歯車といった機械の部品を形として作れるようになり、またそれを立体的に固定できるようになれば、分子単位で機械などを作るナノテクノロジーの基礎になるだろう。

「フラーレンや dendrimer のように、形が様々な性質や性能を持つために今までにない面白い性質があるということが分かってきた。高分子でも様々な形が作れたら面白いだろう」と、手塚先生はおっしゃる。

楽しそうに研究内容を語る先生のお話を伺っ

て、研究は自分にとって興味の持てることを楽しくやるものなのだと実感した。

最後になりましたが、お忙しい中多人数で押し掛けした我々に丁寧に対応して下さい、資料なども提供して下さい。手塚先生に心からお礼を申し上げます。  
(片岡 祥平)