

機能性ナノマテリアルの分子設計

ERATO/東大院工 相田卓三

1. はじめに

ナノメートルスケールのマテリアル科学の発展は著しく、合成、物性、機能に関する様々な可能性が検討されている。この広い分野全体をカバーすることは不可能なので、ここでは、演者自身が関係している特定の研究分野にターゲットを絞って、最新の展開を紹介したい。

2. 機能性デンドリマー ([1]–[9])

Zimmerman らは、デンドリマーの分子内架橋反応により、コアの形状を記憶したナノ空間を合成することに成功している。同じ原理で、コアの縮合で繋がったデンドリマーを分子内・分子間で架橋させ、コア部分を除き、デンドリマーナノチューブを得ている。Peng らは、フォーカルコアにチオール基を有する配位子でコア/シェル型 CdSe/CdS ナノクリスタルを安定化し、表面官能基をメタセシス反応により架橋した。ナノクリスタルを塩酸で溶かし出すことにより、ナノスケールの空孔を有するホストに誘導できる。不斉デンドリマーを用いた不斉合成に関して、正のデンドリマー効果が顕著に観測される例が報告された。PAMAM 及び PPI デンドリマーの表面にキラルホスフィン配位子を導入し、それらをパラジウムと錯形成させる。得られた錯体を触媒とする不斉反応において、G0–G5 で不斉収率が 9–69%ee と向上した。表面に長鎖アルキル、コアに Ru-BINAP 触媒を有するポリベンジルエーテルデンドリマーを用い、ヘキサン/エタノール均一系での不斉触媒反応が検討された。単分子逆ミセル的な特性の恩恵で、系に 2.5%の水を加えると相分離が起こり、触媒と生成物を容易に分離・回収できる。Haag らは、単分子逆ミセルとしての特徴を有し、pH 7–pH 6 の狭い pH 変化に応答してゲストを放出するコア/シェル型デンドリマーを分子設計した。DDS や gene delivery に有望視されている物質を取り込むことも確認しており、医学への応用が期待される。山元らは、 π 共役デンドリマーとして興味深いフェニルアゾメチンデンドリマーが、内部空孔にスズなどの金属イオンを取込むことを報告している。この際、金属イオンがデンドリマーの内側から順に捕捉される。金属イオンを取り込むことで、OLED のホール輸送層に使えることも報告している。我々は、可視光のエネルギーを捕捉する車輪状ポルフィリンデンドリマーを分子設計した。29個の亜鉛ポルフィリンユニットが可

視光を捕集し、中央部におよそ 70%の励起エネルギーを運ぶ（非車輪状の場合、わずか 20%）。フォーカルコアにフラレンを組み込むと、分子内光誘起電子移動により長寿命の電荷分離状態が生成した。Opsys が開発したコアにイリジウム錯体を有する dendrimer は、高効率な緑色燐光材料である。電子ペーパーなどのディスプレイ材料への応用が期待されている。Percec らにより、ドナー、アクセプター部位を有するポリマーと dendrimer の電荷移動相互作用による自己組織化が検討されている。カラム状構造のため、アモルファス状態よりも数桁高いキャリア移動度を観測している。

3. バイオナノデバイス・マシーン ([10]–[12])

シャペロニン、タンパクサブユニットからなる超分子集合体で、筒状の形態を有する。中心部にナノスケールのチャンネルを有し、変性タンパクを取り込み、リフォールディングを促す。ATP と結合して大きな形態変化を起こし、リフォールディング済みのタンパクをチャンネル外に吐き出す。Trent らは、超好熱性古細菌由来のシャペロニンを基板上に並べ、その中に半導体ナノ粒子を導入して、規則的なナノドットアレイを得た。シャペロニンが基板上で二次元に結晶化する性質を巧みに利用している。我々は、チャンネル内に発光性の CdS ナノクラスターを取り込ませ、ATP に応答する新規な半導体ナノクラスターを開拓した。好熱菌由来のシャペロニンをを用いると、90 °C 近くまで加熱しても半導体特性が保持される。しかし ATP を加えると、ナノクラスターをチャンネル外に速やかに吐き出す。これは、半導体ナノクラスターの安定性と感受性を両立させた初めての例であり、生体内ナノマシーンであるシャペロニンの動きをマテリアル科学に応用した先駆的研究である。Montemagno らは、遺伝子工学的手法により、モータータンパク (F1-ATPase) に Zn 捕捉部位を導入した。この変異体では、Zn の添加、除去によりモーターの回転を On-Off することができる。モータータンパクの動作を人為的に（化学的に）操作する第一歩を踏み出した。

4. 炭素ナノクラスターのマテリアル科学 ([13]–[20])

我々は、金属ポルフィリン錯体の環状ダイマーがその内部空孔にフラレンを強く取込むことを見いだした。特に、アルキルロジウムポルフィリンを用いると、結合定数は 10^8 M^{-1} を越えた。一方、ゲストがダンベル型の C_{120} の場合、ホストの空孔内でそれが振動することを見いだした。振動数は、温度と溶媒に依存した。詳しい検討から、これがエントロピー支配の振動であることを明らかにした。この研究

をもとに、マイクロメートルの長さにも達するフラーレン充填「金属ポルフィリンナノチューブ」の合成にも成功している。中村らは、ある種の両親媒性フラーレンが自己組織化し、ベシクルを与えることを見いだしている。また、メソゲンを有するシャトル型のフラーレンがカラム状に集積し、液晶を与えることを見いだしている。C₆₀の重合はよく知られているが、C₇₀の重合に関する成功例はほとんど無かった。Soldatovらは、ヘキサゴナルにパッキングされたC₇₀単結晶を2.5 GPa、300 °Cに加圧、加熱すると、C₇₀が重合すると報告している。X線構造解析よりC₇₀分子がジグザグにつながった構造であることを明らかにした。Pekkerらは、C₆₀の光重合が、包接状態で効率良く進行することを報告しており、C₆₀ポリマーのグラムスケールの合成を可能にしている。我々は、最近、カーボンナノチューブをイミダゾリウム系イオン性液体に加え、懸濁液を乳棒・乳鉢を用いてすりつぶすと、系がゲル化（Bucky Gel）することを見いだした。ゲル化は、僅か1%のカーボンナノチューブの存在で起る。この場合、まず、カチオン-パイ相互でイミダゾリウムイオンがナノチューブ表面に結合し、それが引きがねとなって、近傍のイミダゾリウムイオンが構造化し、結果として、ナノチューブがその弱い物理的架橋によって結びつけられる。このゲルは、蒸気圧を持たないイオン性液体の特徴により、高真空下、高温においても乾燥せず、安定である。重合性のイオン性液体をゲル化の媒体として用いると、カーボンナノチューブによって補強された導電性高分子複合材料（Bucky Plastic）が得られる。イオン性界面活性剤 SDS を含むカーボンナノチューブの懸濁水溶液にシェアをかけ、超音波処理を行い、遠心分離すると、高度に分散したカーボンナノチューブが単離される。SDS分子が、カーボンナノチューブ表面に垂直に配向していることが判明した。また、電気泳動を利用すると、微量ながらメタリックカーボンナノチューブを単離することもできる。ナノチューブ表面と電荷の相互作用を利用し、高分子電解質との高強度複合体が合成されている。

5. メソポーラスシリカの材料科学 ([21]-[24])

メソポーラスシリカは、空孔径の均一なチャンネルのハニカム状集積体である。我々は、メソポーラスシリカを高分子合成の反応場とする新しい方法論を開拓した。エチレンの押し出し重合を実現し、特別な結晶構造からなるポリエチレンナノファイバーを得ることに成功した。また、ジアセチレン、ピロール、チオフエン、トリフェニレンなどを有する界面活性剤を鋳型としてシリカを合成することにより、導電性高分子や CT 錯体が充填した新規な機能性有機・無機ナノハイブリッドを開拓した。産総研のグループは、光照射により可逆的に二量化・解離反応を行うクマリン

誘導体を、メソポーラスシリカ細孔の出入口近傍にグラフトし、光による細孔の開閉制御を実現し、内包物の選択的徐放に成功した。シリカの細孔に機能を付加したカプセル型ドラッグデリバリーシステムへの応用が期待される。豊田中研の研究グループは、有機基（ベンゼン）の両末端にアルコキシド基を有する有機ケイ素化合物を用いて、骨格構造に有機基を導入したメソポーラスシリカの合成に成功した。この複合体は、無機部分と有機部分が規則正しく配列した結晶質の壁をもつ新物質で、官能基の導入による機能化など様々な可能性を秘めている。Linらは、メソポーラスシリカ細孔出入口付近にアミド結合を介して CdS ナノ粒子を結合させることで細孔のキャッピングに成功した。またシリカ壁とナノ粒子はジスルフィド結合によっても連結されており、還元剤によりキャップを取り除くことができる。細孔内に取り込んだ化学物質の外部刺激によるコントロールド・リリース・システムの生体適合性評価を行っている。

6. 代表的な文献

[1] Zimmerman et al., *JACS*, **1999**, *121*, 1389; *Nature*, **2002**, *418*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1121. [2] Peng et al., *JACS*, **2003**, *125*, 3901. [3] Gade et al., *Chem. Commun.*, **2003**, 1228. [4] Chan et al., *Chem. Commun.*, **2002**, 1571. [5] Haag et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4252. [6] Yamamoto et al., *Nature*, **2002**, *415*, 509; *JACS*, **2003**, *125*, 8104. [7] Aida et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3803; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, in press; *Angew. Chem. Int. Ed.* (Minireview), **2003**, in press. [8] Samuel et al., *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 975; *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 2645. [9] Percec et al., *Nature* **2002**, *419*, 384. [10] Trent, *Nature Mat.*, **2002**, *1*, 247. [11] Aida, Kinbara et al., *Nature* **2003**, *423*, 628. [12] Montemagno, *Nature Mat.*, **2002**, *1*, 173. [13] Aida et al., *JACS*, **1999**, *121*, 9477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1857; *JACS*, **2002**, *124*, 12086. [14] Nakamura et al., *Science*, **2001**, *291*, 1944; *Nature*, **2002**, *419*, 702. [15] Soldatov et al., *Science*, **2001**, *293*, 680. [16] Aida, Fukushima et al., *Science* **2003**, *300*, 2072. [17] Pekker et al., *Synth. Met.*, **2003**, *133-134*, 685. [18] Richard et al., *Science*, **2003**, *300*, 775. [19] Krupke et al., *Science*, **2003**, *301*, 344. [20] Hirsch et al., *Nature Mater.*, **2002**, *1*, 190. [21] Aida et al., *Science* **1999**, *285*, 2113, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2154. [22] Kishor et al., *Nature*, **2003**, *421*, 350. [23] Inagaki et al., *Nature*, **2003**, *416*, 304. [24] Lin et al., *JACS*, **2003**, *125*, 4451.