特集

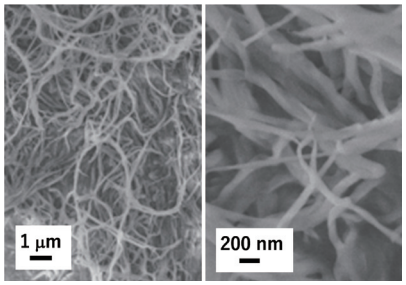
外部刺激に応答する分子集積体の構築と機能化

分子集積材料の高機能化に向けて
―刺激応答性スマート分子を用いた分子集合構造の制御―

東京理科大学 理学部第二部 化学科 教授 青木（あおき） 健一（けんいち）

1 身のまわりの分子集積材料

冷蔵庫の中にあるゼリーや豆腐，こんにゃくは，化学的には水がゲル化したものである．ゲルとは，溶媒中（今回の場合は水中）で，**【図 1】**に示すようにゲル化剤とよばれる有機分子がファイバー状に集積して絡み合い，その内部に溶媒分子が取り込まれて流動性がなくなった状態のことである[1]．このようなゲル状態を安定化させるためには，ゲル化剤分子同士，ゲル化剤－溶媒分子間に働く分子間相互作用のバランスがうまくとれている必要がある．バランスが悪いとゲル化剤分子同士が結晶化して溶媒中に析出したり，逆に溶媒に溶解してしまったりして，ゲル化は起こらなくなってしまう．普段使っているソフトコンタクトレンズや紙おむつなども，このようなゲル化を巧みに利用した高性能素材である．



【図 1】凍結乾燥後のゲルファイバーの走査型電子顕微鏡像

つぎにマヨネーズについてみてみよう．マヨネーズは，酢と油，卵を混ぜて作られるが，長く保存しても水と油が分離しない．これは，卵に含まれるレシチンが界面活性剤として作用し，o/w（oil in water）型の乳化を起こすためである．**【図 2】**に示すように，レシチン分子は親水性部位を水側に，疎水性（親油性）部位を油側に向けて集積することにより油滴を集積体内部に取り込むため，分散状態が安定化される．同様な界面活性剤の乳化作用を用い，化粧品や塗料など数多

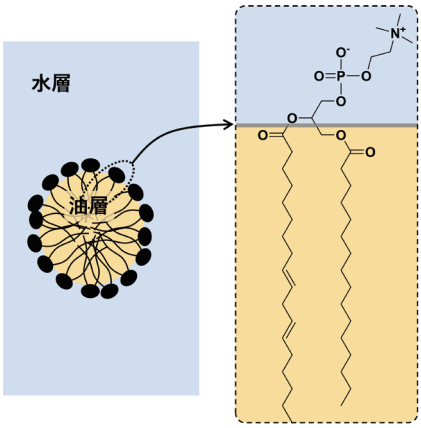
くの製品が作られ，私たちは日々の生活でそれらを享受している．

分子集積というと手の込んだ難しい技術を想像するかもしれないが，実は日常生活でも多く利用されているのが興味深い．もちろん現代化学においても，分子間の相互作用を正確に把握し，分子集合構造やその諸物性を事前予測することは簡単なことではないが，天然物を探索・活用したり合成化学的に試行実験を繰り返したりすることにより基本的な手掛かりが見つかると，そこから飛躍的に体系化される事例も多い．先ほどのレシチンの界面活性作用も，薬理活性の高い医薬品の開発に利用されている．疾患に有効な薬剤成分は水に対し難溶性であることが多いが，レシチンを用いて大豆油の小滴を水媒体中に分散させ，その油滴内部に難水性薬剤を封入することにより，薬物の水への溶解性を改善することができるため薬理活性も高まる[2]．このような界面活性能は，分子内の親水基と疎水基のバランスをうまくとることにより，水中での自己集積挙動が決まる．一連の集積挙動は，系統的な研究により，臨界充塡パラメーター[3]や HLB（Hydrophilic－Lipophilic Balance）値[4]という概念で整理され，現在では，界面活性剤の分子構造とそれらの集合形態や界面活性能との相関性がある程度予想できるようになっている．

2　分子間に働く相互作用

分子同士を集積させる接着剤の役割を果たすのが分子間力である．分子間力には，どのような分子にも例外なく働く非特異的な相互作用（ファンデルワールス力）と，特定の分子や特定の環境下で発現する特異的な相互作用（水素結合や疎水性相互作用など）の 2 種類がある．この理論背景について詳しく知ろうとすると，それだけで専門書が完成してしまうほど難解であるが[3]，一言で言えば，電気的に正のものと負のものは引き合うという普遍的な性質に起因するものである．1937 年，London により無極性分子間に働く引力相互作用が電子のゆらぎという観点から量子力学的に議論され，ファンデルワールス力に対して分子論的な解釈がなされた[5]．

このような分子間力の結合エネルギーは，特異的相互作用の代表である水素結合では 10 － 30 kJ mol^{-1}，ファンデルワールス力の場合は 1 kJ mol^{-1} 程度である[6]．共有結合（C － C 単結合では 360 kJ mol^{-1} 程度）の 10 － 100 分の 1 の結合エネルギーに過ぎないが，複数の分子間力が三次元的に作用し合うことにより，全体として集合構造が安定化される．



【図 2】油／水界面におけるレシチン分子の集積挙動

3　機能する分子集積体へ

これまでに実用化されている分子集積材料は，主に高性能材料，すなわち，外部刺激に対し高い抵抗性を示す材料である．今回の特集で着目するのは，「高い機能性」を有する分子集積材料である．高機能性とは，学術的には，光や熱，電気，圧力などの刺激印加に対し，優れた応答性を示す性質のことである．先に述べたように，分子間力は共有結合よりずっと弱いが，それを活かせば，外部刺激により分子間結合を切断したり組み替えたりできるため，分子集合構造を動的に制御できる可能性がある．その結果，分子集積体の巨視的性質が変化すれば，私たちはその機能性を実際に体感できる．次項から特集されている 5 つの研究トピックスはその最たる事例であり，液晶や界面活性剤の分子集積挙動と，光や圧力，電場などの外部刺激に応答する分子の性質とをうまくかけ合わせることにより，ユニークな機能性が発現している．分子間力を精密に制御し，分子集合構造やその物性に所望の変化をもたらすことは依然として難易度の高い研究課題であるが，ここ 20 年ほどで大きく成長した研究分野でもある．今後の発展に期待したい．

[参考文献]

1）「現代界面コロイド化学の基礎（第 3 版）」日本化学会編．丸善．
2）菊池寛，*Drug Delivery System*, **29**, 51–63（2014）．
3）J. N. イスラエルアチヴィリ著（大島広行訳）「分子間力と表面力（第 3 版）」朝倉書店．
4）久司美登，*J. JPn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 141–148（2005）．
5）F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8–26（1937）．
6）西尾元宏著「有機化学のための分子間力入門」講談社．