

# 有機-無機ハイブリッド高分子の創成 発想のハイブリッド化をエンジョイする

## 中條善樹

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 教授



「私の自慢」は、日本の化学界、世界の化学界に通用する素晴らしく優秀な人材を研究を通じて育ててきたことであり、彼らとともに「化学をエンジョイ」してきたことである。私の研究室では、積極的に「発想のハイブリッド化」を心がけている。いろいろな角度から化学を見て、考え、楽しむという手法を掲げ、これまでに次々と新しい合成、新しい材料に出会うことができ、現在も進行中である。

### プロローグ

今、講演会等に呼んでいただき、話す機会が多いテーマは「有機-無機ナノハイブリッド材料」と「無機元素含有共役系高分子の創成」が半々くらいである。この2つのテーマは、異なった分野の研究内容であると思われる。前者は有機高分子と無機物をナノレベルあるいは分子レベルで組み合わせたハイブリッド材料であり、後者は共役系有機高分子の主鎖に無機元素を導入したものである。学問分野的には、それぞれ材料化学と高分子合成ということになり、学会で発表するセッションも異なっている。しかし、筆者の頭の中では、ほとんど共通した概念の研究であり、キーワードで表すと、どちらも異種成分を組み合わせた「ハイブリッド」なのである。

### 専門のハイブリッド化

筆者の京都大学（三枝武夫教授）での博士学位論文のテーマは「遷移金属錯体によ

る二酸化炭素の固定及びそれを利用した有機合成反応」であり、学生時代は有機合成、有機金属化学を専門としていた。それが、学位取得後は高分子合成の研究室（名古屋大学山下雄也教授）に助手としてお世話になることになった。高分子は全くの素人の筆者が、有機合成、有機金属を武器に戦うために、まず始めたのが、有機化学の延長で理解できる重縮合や重付加などの逐次重合と、無機元素を主鎖に有するポリシロキサンとの合成であった。研究分野は有機金属化学から高分子合成へと変わったが、常に心がけてきたのは「両方とも自分の専門」ということである。

その後、京都大学の三枝研究室に講師として戻していただき、それまで三枝研で興味深い研究が行われていたポリオキサゾリンと、筆者が専門としていたポリシロキサンを組み合わせることを、井原栄治君（現愛媛大学教授）とともにまず始めた。ポリオキサゾリンの親水性とポリシロキサンの疎水性を組み合わせれば、きっと面白いポリマーが得られると考えたからである。これは有機高分子と無機高分子の融合であり、この頃から筆者の頭の中で、ハイブリッドの考え方が何となく固まってきた気がする。

### 有機-無機ナノハイブリッド材料の創成

筆者が三枝研に戻ってすぐに博士課程の学生として入ってきた佐田和己君（現九州大学准教授）に、ポリオキサゾリンを基本骨格としたヒドロゲルの合成をやってもらった。その際、環境応答性ヒドロゲルを合成してみようと考え、光二量化反応、Diels-Alder 反応、チオールの酸化還元反応、金属ビピリジル錯体形成などを利用して、外部刺激に応答して可逆的に架橋するヒドロゲルの合成に成功した。これらの研究は1980年代後半に発表したが、最近「可逆的架橋反応」が注目されているのを見ると、当時「研究の宣伝」をもう少ししておけばよかったと反省している。

ポリオキサゾリンのゲル化反応の1つとして、トリアルコキシシリル基を両末端に持つポリマーを合成してゾル-ゲル反応を行ったところ、無色透明均一なガラス状の

材料が得られた。この反応は、当初は「高分子シランカップリング剤とテトラアルコキシシランとの共重縮合」という感覚であった。その後、末端官能基を持たないポリオキサゾリンを用いてテトラアルコキシシランのゾル-ゲル反応に共存させると、0~100%までのすべての組成で透明均一な材料が得られた。通常は相分離が起こると考えられており、不思議に思ってよく調べてみると、水素結合が効果的に働いていることがわかった。当時使われ始めていた原子間力顕微鏡をとる機会に恵まれ(図1)、有機高分子が無機マトリックス中に分子分散していることが確認できた。「有機-無機ハイブリッド材料」として報告したところ、特に産業界から注目していただき、新聞にも度々取り上げられることとなった。今ハイブリッド材料は、世界で年間3,000報以上の論文が報告されるホットな分野になっているが、当時(1989年)きちんとした総説でも書いていれば、今頃すごい数の引用件数になっていたのではと残念に思っている。

本来「仲の悪い有機と無機」でも、仲よくなるように工夫してあげれば均一にすることができるとわかった。その方法の1つが水素結合だったのである。そこで玉城亮君(現アメリカベンチャー企業)とともに、有機化学的な観点から様々な相互作用を試してみたところ、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングやイオン間相互作用、CT錯体形成などが有効であることを見つけることができた。また、先にあげたポリオキサゾリンの可逆的ゲル化を参考にして、光や熱などの外部刺激に応答する有機-無機ハイブリッド材料の合成にも成功した。これらの研究は、今井祐介(現産総研九州センター)、小西玄一(現東京工業大学准教授)、金慶民(現韓

国 Chungju 大学准教授)、生越友樹(現金沢大学助教)、足立馨(現京都工芸繊維大学助教)各君の博士課程学生、ポスドクの岩村武君(現静岡県立大学助教)、崔志源君(現韓国 Kyunghee 大学准教授)らとともに楽しく発展させることができた。

さらにシリカゲル以外に、金属ナノ粒子や炭酸カルシウムのハイブリッド化にも興味を持ち、伊東秀明(現弁理士事務所)、王夏琴(現中国 Donghua 大学教授)、田中康行(現日産自動車)、黄淑禎(現台湾工業技術院)、成田麻子(現ポスドク)、波多野慎悟(現東京工業大学助教)各君らと研究をエンジョイすることができた。最近では、ナノビルディングブロックとして各種のかご状シルセスキオキサン誘導体を助教の田中一生君らとともに合成している。バイオメディカルな利用として、MRIの造影効果が市販品の100倍で低毒性という成果も得られており、新聞にも研究内容が取り上げられるなど、癌治療分野の医工連携プロジェクトの成果として各界から注目されている。



ちゅうじょう・よしき  
1980年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。日本学術振興会奨励研究員を経て81年名古屋大学工学部助手。82年米国ヴァージニア州立工科大学研究員(1年間)。86年京都大学工学部講師、94年京都大学大学院工学研究科助教授、95年同教授。97年フランス国レンヌ大学招聘教授。2000年インド国立化学研究所招聘教授。1986年高分子学会奨励賞、91年高分子学会賞、2002年日本化学会学術賞受賞。08年から日本化学会高分子ディビジョン主査。

### ハイブリッド型共役系高分子の創成

京都大学に戻ってすぐに始めた研究にはヒドロシリル化反応を用いることが多かった。その関係で他のヒドロメタル化反応も検討していたが、その中でヒドロボレーション反応を素反応に用いた重合が反応性高分子として面白い有機ホウ素ポリマーを与えることを、富田育義君(現東京工業大学准教授)らと見いだした。これを共役系に拡張した結果(式1)、松見紀佳君(現名古屋大学准教授)らとの研究により、新しい電子不足系共役高分子の創成へと発展させることができた。この有機ホウ素共役系高分子は、その後も宮田守(現ダイキン工業)、松元深(現大阪市立工業研究所)、藤野正家(現群馬工業高専教授)、長田裕也(現京都大学助教)各君らとともに、ポリシクロジ

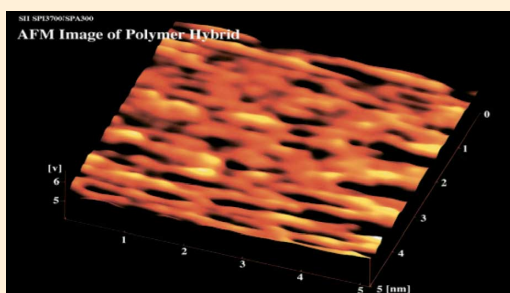
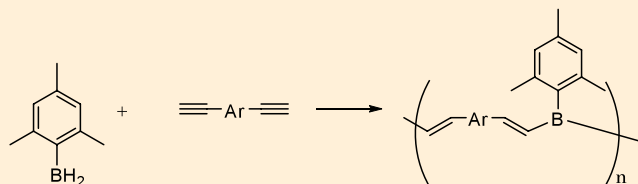


図1 有機-無機ポリマーハイブリッドのAFM像



式1 ヒドロボレーション重合

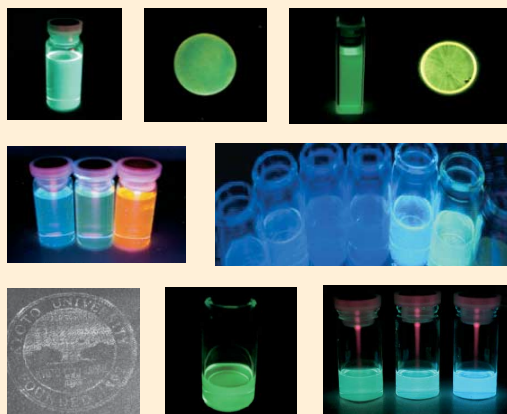


図2 様々な発光する有機ホウ素ポリマー

ボラザン、ポリピラザボール、ホウ素キノレートポリマーなどの新しい発光性高分子(図2)として結実させることができ、現在も助教の永井篤志君らと研究を楽しく展開している。

ヒドロボレーション重合の成功により、有機反応を繰り返した高分子合成という手法は、有機合成をバックグラウンドに持つ筆者の得意技と感ずることができ、さらにそれを進めようという気が強くなった。このような観点から、助手として鹿児島大学から戻ってきた中建介君(現京都工芸繊維大学教授)とディスカッションを重ね、新しい高分子合成法を次々と見いだすことができた。例えば、アルキンチオールの互変異性化重合では植村卓史君(現京都大学助教)や稲木信介君(現東京工業大学助教)らの地道な研究により、電子供与性ポリジチアフルベンという新しい高分子を手に入れることができた。また、環崩壊ラジカル交互共重合では梅山有和君(現京都大学助教)や中橋明子君(現日東電工)らの粘り強い研究により、世界で初めてのヒ素やアンチモンを主鎖に有する共役系高分子へと結実した。さらに、アミノ酸の活性化重縮合についても、根本忠将君(現東京工業大学ポスドク)らにより興味深い結果が得られた。

筆者は1998年に無機高分子研究会の運営委員長を務め、無機元素にはずっと興味を持ち続けてきた。その流れの中で、リン原子を主鎖に含む高分子として、不斉でタクティシティを制御した例を大山俊幸君(現横浜国立大学准教授)らとともに開発することができた。また、助手として研究室

に加わった森崎泰弘君(現講師)の寄与もあり、リンを不斉中心としたポリマーを大内優子君(現ダイキン工業)らと新たに開発した。この研究は世界で初めての不斉ホスファクラウンエーテルの合成へと花開いている。さらに、発想のハイブリッド化の例として、空間を介した共役系高分子という新しい概念を、森崎君、石田玉青君(現首都大学東京助教)、和田直樹君(現金沢大学助教)らとともに確立することができた。

### 発想のハイブリッド化をエンジョイする

筆者が助手として仕事を始めた当初は研究分野を変えざるを得ない状況ではあったが、それが幸いして、固定観念にとらわれない目で研究を見る「発想のハイブリッド化」につなげることができたと感じている。筆者は仕事のための典型的な無趣味人間である。ただ、よく考えてみると、大好きな「化学」という仕事そのまま自分の趣味でもあると、50代半ばにして言える幸せ者である。これまでわき目もふらずに化学に全身全霊を奉げてきた結果、学生とともに心から「化学をエンジョイ」することができた。本稿では字数の制限もあり、主として博士課程の学生を中心に挙げたが、書いてきて今さらながら、筆者の研究室から化学界に漕ぎ出して行った研究者の質の高さとその数の多さに驚いている。さらに修士も含めた卒業生は、学界、産業界ともに、日本にとどまらず、世界を相手に大活躍をしている。これが最も大きな「私の自慢」である。図3は筆者の研究室のモットーである。今後も「私の自慢」の卒業生をさらに増やして、筆者の研究室を巣立ったことを、彼らが「私の自慢」にしてくれるような研究室であり続けたいと願っている。

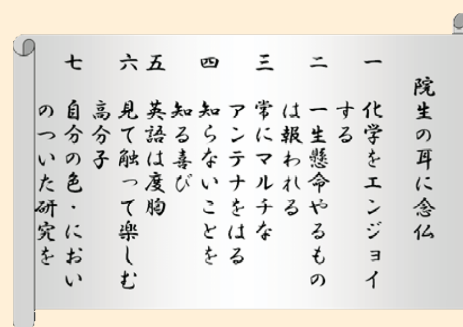


図3 院生の耳に念仏