

新機能性ゲル材料と試薬化

— 機能性ソフトマテリアルの新展開 —

吉田 勝

種々の溶媒系を擬固体化できる新しいゲル化剤を開発した。水等の極性溶媒に親和性を有する電解質構造をもつこの材料は、極めて簡便に大量合成できる。さらに、イオン液体等電解液の擬固体化、歪崩壊後の自己修復性、さらにはカーボンナノチューブとの容易な複合化等、既存材料にはないさまざまな特性をもち、現在では新しいゲル化用化学試薬として販売が開始されている。

キーワード: ゲル、電解質、電解液、イオン液体、化学試薬

Novel functional gels and their commercial distribution as chemical reagents

– New development of functional soft-materials –

Masaru YOSHIDA

We have recently developed novel gel-forming materials based on organic electrolytes. The organic electrolytes can be prepared by a simple one-pot reaction applicable to large scale production. The materials show the following remarkable characteristics. (a) They can be used for gelation of not only water but also electrolyte solutions of polar organic solvents including ionic liquids. (b) Rapid self-repairing of the formed gel is possible even after collapse by mechanical stress. (c) The formed gel can be used as an efficient dispersant for single-walled carbon nanotubes. The materials have been commercially distributed as chemical reagents for gelation.

Keywords: Gels, electrolyte, electrolyte solution, ionic liquids, chemical reagents

1 研究の背景

社会生活の基盤を支える多種多様な材料の中で、例えば軽く柔らかなプラスチック類の基になる有機高分子は、一般に「ソフトマテリアル」と呼ばれる物質群に属する。ソフトマテリアルは、無機固体の堅く強固なイメージに対して、有機物のしなやかな性質を巧みに利用した物質であるが、そのうち「ゲル」と呼ばれる固体と液体の中間的な性質をもつソフトマテリアルは、その生体適合性の高さから医薬品等のバイオ分野、食品・化粧品、ひいてはペンキやインク等各種塗料の粘度調節剤等、実社会の広範な分野で活用されている(図1)。

一般にゲルは、相対的に少量共存する物質が形成する化学的もしくは物理的なネットワーク構造によって大量の液体が保持(トラップ)され、固有の流動性を失った状態の擬固体物質である。溶媒である水が擬固体化したヒドロゲルとしては、食品であるゼリーやこんにゃく、また化粧品等に用いられるヒアルロン酸、衛生用品等に用いられる吸水性高分子等が例として挙げられる。また水以外の溶媒からなるゲルの例としては、有機溶媒の一種である食用油を擬

固体化する油固化剤の利用がすでに一般に広く知られている。このゲルを、材料としての機能に注目して考えた場合は、吸水性や保湿性にとどまらず、吸着・分離、各種センシング機能、防振・緩衝材、さらにはアクチュエータのような力学エネルギー変換材料への応用も期待されている。

これらのゲルにさまざまな機能を付与したいいわゆる「機能



図1 ゲルが利用されているさまざまな商品群

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5
Nanosystem Research Institute, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8568, Japan E-mail: masaru.yoshida@aist.go.jp

Original manuscript received February 7, 2012, Revisions received March 21, 2012, Accepted April 6, 2012

性ゲル」は、学術分野においても国内外で活発に研究が行われ、将来の高度利用が期待される材料として認知されている。一例として、経済産業省が編纂する「技術戦略マップ 2010」内の「ナノテクノロジー・材料分野」においては、環境・ライフサイエンス・IT 分野を支える基幹材料の一つとして、「機能性ゲル」が取り上げられ、その重要性が指摘されている^[1]。さらに、最近発表された、(独) 科学技術推進機構 (JST) 研究開発戦略センター (CRDS) による報告書「ナノテクノロジー・材料分野 科学技術・研究開発の国際比較 2011 年版」においても、諸外国との比較から、日本がソフト材料 (超分子) の分野において優位性を保ち、特に「機能性ゲルにおいて、幾つかのブレイクスルーが遂げられており、周辺の研究を大きく押し上げている。」との重要な指摘がなされている^[2]。したがって、我が国の基盤的な研究レベルの優位性をいかに高め、機能性ゲルを実践的な産業応用にどのように展開していくかが重要な課題といえる。

機能性ゲル開発の優位性を高めるためには、より一層の高機能化が求められる一方で、それらを実現する新材料は、工業的な見地から大量合成が可能な簡便な方法で調製されなければならない。この観点から筆者は、この研究の目標として、この二つのポイント (高機能化・簡便合成) を両立した新材料創製を目指し、合成化学の見地から課題解決に取り組んだ。その結果として、これまで全く知られていなかった物質群である「電解質ゲル化剤」を独自に開発するに至った。この論文では、その開発経緯と化学試薬としての販売開始に向けた取り組み、現状の課題等について述べる。

2 新規ゲル化剤開発に至った経緯と研究目標

ゲルには、大別して化学ゲルと物理ゲルの 2 種類が知られ、それぞれに特徴を有している。例えば、化学ゲルはゲルを形成するネットワーク構造が共有結合からなるため、一般に高い弾性率を有し力学特性に優れているが、その分、歪に対してもろい性質がある。他方、物理ゲルは、ネットワーク構造が非共有結合性の相互作用 (水素結合、 π - π 相互作用等) によって安定化されているため、加熱と冷却に伴い、可逆的にゾル-ゲル転移を起こすことが知られている。このような物理ゲルを形成する材料は、通常「ゲル化剤」と呼ばれ、天然物由来および人工ゲル化剤共に、すでに産業応用されている。表 1 にこの二つの特徴を大別した。寒天やゼラチンに代表される天然ゲル化剤は安全性が高く、とろみ用食品添加剤等として市販され安価に購入可能である。しかし、ゲル化の条件に制限があること、例えば、溶液の酸性度が中性であることが必須で、酸、アルカリ条件

表1 ゲル化剤の種類と性質の比較

	天然ゲル化剤	人工ゲル化剤
化合物例	・寒天、ゼラチン等	・各種合成高分子ゲル等
用途	・食品、医薬品等の生体適合性を生かした分野	・吸水材、分離用クロマトグラフィ、アクチュエータ等
利点	・安価に購入可能 ・生体適合性が高い	・化学修飾が可能 ・刺激応答性等機能付加が可能 ・基礎研究多数
課題	・酸性条件で不安定 ・水以外の溶液のゲル化には不適 ・化学修飾による機能化が困難	・一般に多工程合成が必要で、大量合成には製造プロセス設計が必要 ・使用可能な溶媒の種類が少ない

では分解が起こるため使用不可であること、一般の有機溶媒には溶解しないため、ゲル化できる溶媒に極端に制限があること等が知られている^[3]。一方、化学的に合成された人工ゲル化剤は、適切な構造制御と官能基導入により、天然ゲル化剤には見られないさまざまな機能を付加することが可能である。その一方、一般的に人工ゲル化剤は多段階の合成と精製プロセスを必要とする。そのため、各段階における一定の収率が保証されない限り、総収率が低くなり、またカラムクロマトグラフィといった大量に有機溶媒を使用する精製プロセスも大量合成には不適な場合が多い。その結果、学術レベルで活発な研究開発は行われているものの、合成スケール上は実験室レベル (収量で、多くても数グラム程度) での研究に留まっている例が多い。また、人工ゲル化剤の研究においてさえも、水と有機溶媒の両方ともゲル化できる「両親媒性ゲル化剤」の研究例は極めて少なく、1 種類のゲル化剤でいかに多種類の溶媒をゲル化できるかは大きな課題となってきた。

筆者は、2002 年から 2 年間の米国留学中に行ったデンドリマーと呼ばれる樹状高分子研究の展開として、偶然初めてゲル材料の研究に携わることとなった。当時用いた材料は、合成に多工程を有する点で、やはり依然として大量合成には適さない系であった。さらに、ゲル化できる溶媒は有機溶媒に限られ、最も一般的な溶媒 (液体) である水に対しては全くゲル化できなかつた。これを契機に、筆者は帰国後、市販品として入手可能な出発原料を用い、できる限り少ない工程で合成でき、ゲル化機能を有する新材料を創製し、大量合成と商品化に耐える合成技術の開発を目標として研究を開始することとなった^{[4][7]}。

3 構成学としての分子設計:ゲル化剤としての有機電解質の利用

化学の見地から考えれば、新しい材料とはすなわち新しい分子であり、その分子設計と合成に至る手法の最適化が一つの「構成学」と考えられるのではないだろうか。その意味で筆者は、比較的弱い相互作用によってゲルの形成が可

能な物理ゲル化剤に注目した。ゲル形成の際に生じる分子の自発的な集積と3次元ネットワーク構造の形成は、合成分子の「自己組織化」として現在のナノテクノロジー分野で注目される現象である。この自己組織化を高度に制御すれば、構造と機能の両面から多様性をもつゲルの開発が可能と考えられる。また物理ゲル化剤は、反応における触媒のように極少量の存在で、基盤となる溶媒の粘性を劇的に変化させ、その一方で溶媒の基本的な物性は保持できるものである。よって、新しいゲル化剤の開発により、これまで不可能であった溶媒系でのゲル化が可能となれば、それはゲルの応用を一層拡大するものと期待される。

この目的で筆者が、具体的に新材料の分子設計について指針とした考え方を、下記の図2に示す。

この研究で注目したのは、「有機電解質化合物」である。分子の自己組織化の駆動力として働く分子間相互作用としては、官能基間の水素結合や、さらに疎水性相互作用等が一般的に知られ、実際にゲル化剤の系にも利用されている（図2中、これまでのゲル化剤）。一方、その両方を容易に複合化できると考えられる有機電解質化合物の自己組織化は、DNAの二重らせん構造とそのさらなる高度集積のような極めて複雑な天然物系において、生物学の観点から盛んに研究されている。しかし、人工的に合成された物質群においては、中性化合物の自己組織化に比べてこれまであまり注目されてこなかった。溶媒が水であるヒドロゲルの調製には、ゲル化剤が親水的な部分と疎水的な部分の両方、すなわち両親媒性をもつことが重要であり、これまでのゲル化剤の場合には、主に親水性に係る特性は水酸基やカルボキシル基等の親水の官能基によって担われてきた。他方、各種アンモニウム塩に代表されるような有機電解質は、その

ような官能基をもたずとも、分子の塩構造（カチオンとアニオンの対になっている）によって親水性を示す点が特徴である。これを一つの重要な要素とした。他方、高分子電解質は、すでに機能性の高分子として電池の電解質や分離膜等広く応用が期待されているが、このような有機電解質に別途ゲル化のための相互作用が可能な官能基を組み込み、それをオリゴマー化（多重化）して多官能性とすることによりゲル化能の発現を期待した（図2中、下部）。この新しいコンセプトをできるだけ簡便に具現化する手法として、市販品として入手可能な出発原料を用いた、下記に示すワンポット自己縮合反応（一つの容器だけで反応可能、かつ分子が自発的に縮合して高分子量になる反応）を検討した。その結果、ゲル化能をもつ有機電解質オリゴマー（電解質ゲル化剤）の合成反応を確立した（図3）。

この材料は、①耐酸性、②相溶性、③自己修復性、④カーボンナノチューブとの複合化能、⑤抗菌性等のさまざまな特徴を実際に有することがわかった。これらも「分子設計上の予測の下に発現する機能」として、構成学上の重要なポイントとなる。以下にその詳細を示す。

4 電解質ゲル化剤の性質

4.1 合成

主鎖内に4級アンモニウム構造を有するポリマーは、イオノンポリマーと呼ばれ、通常はジアミン類（求核性）とジハロゲン化合物（求電子性）の2種類のモノマーの共重合法で合成される。我々は、分子内に求電子性と求核性の部位を同時に有し、分子内反応が起こらない剛直構造の両性モノマーを分子設計すれば、容易に新しい官能性有機電解質化合物の合成が可能と考えた。この方針に基

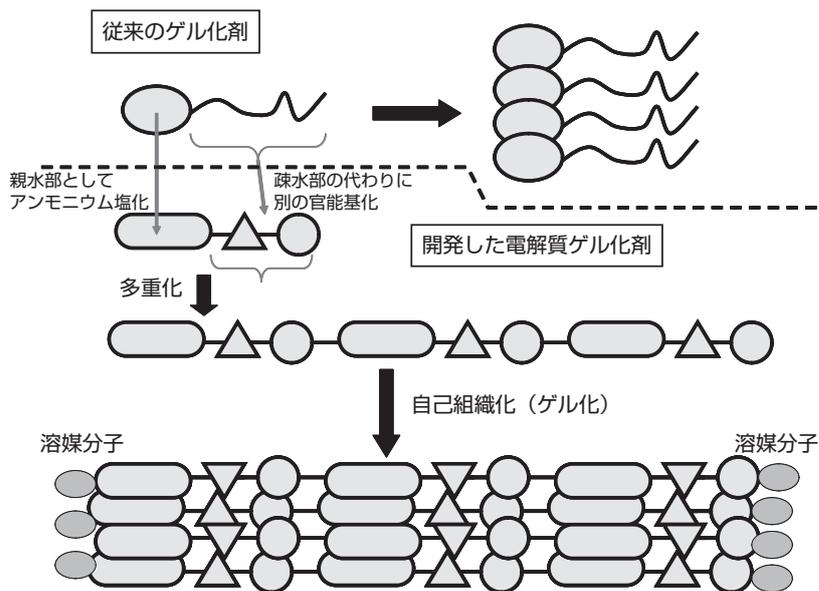


図2 新しいゲル材料に至る分子設計

づき、図3に示したように、化学試薬として購入可能な2種類の試薬(4-アミノピリジンおよび4-(クロロメチル)安息香酸クロリド)を、適当な塩基存在下で混合、加熱するだけの化学反応で合成を行った。前述した大量合成が可能な新材料実現のためには、「市販品として入手可能な出発原料を用いること」が構成学上の一つの要素と言える。この反応は、正確には最初のアミド化、続く分子間四級化反応の二段階の反応を経るが、最初の反応で生成する中間体の反応性が高く、速やかに二段階目の反応に至ることから、見かけ上は1段階の「ワンポット反応」である点が特徴である。なおこの材料は平均重合度(n)が10から20程度の「オリゴマー」(比較的分子量のポリマー)であることがわかっている^{[4][5]}。このような自己縮合による有機電解質の合成は極めて例が乏しく、これまで行われていた2種類のモノマーを事前に用意する必要がある共重合法とは、全く異なる合成化学的アプローチとして画期的である。これもこれまでの課題を解決するために特徴的な「少ない工程数」として、構成学上の重要な要素と考えられる。

4.2 ゲル化挙動

多くの物理ゲル化剤と同様な手法で、今回得られた有機電解質オリゴマーから水のゲルを簡便に作成することができる。すなわちこの粉末を1重量%程度以上の濃度で水に添加し、加熱→高温で溶解→(室温に放置して)冷却のプロセスを経て、水のゲル化が可能である(図4左)。

物理ゲルの一般的特徴として、このゲルも熱的かつ可逆的ゲル-ゾル転移を示し、一旦擬固体化したゲルであっても高温にすると再び粘性を失った均一溶液となる。ゲル化の詳細なメカニズムははまだ明確になっていないが、静電相互作用が重要な役割を果たしていることが明らかになりつつあり、補完的に他の多様な相互作用が複合的に関与していると考えられる。なお、後述するが、このゲル化剤はカーボンナノチューブ(CNT)と親和性を有するためにCNTとの複合化が容易であり、単独物質でCNT含有のゲルを調

製することもできた(図4右)。

4.3 電解質ゲル化剤の多彩な機能

有機電解質オリゴマーは、以下のような既存のゲル化剤では達成困難、もしくは全く実現することのできない興味深い特徴をもつことがわかっている。

4.3.1 耐酸性

天然物由来のゲルは、酸性条件ではその主要な分子構造が分解するために、酸性溶液のゲルを作成することはできない。しかし、この材料はそもそも酸性条件下で分解する官能基をもたないことから、耐酸性をもつことが予想された。実際にこの材料を用いることでpH=1程度の酸性水溶液のゲル化が可能となり、これまで困難であった酸性廃液の擬固体化への適用が期待できる(なお、塩基性条件下ではゲル化剤の溶解性が低下するため、残念ながらゲル化には成功していない)。

4.3.2 アニオン交換による相溶性制御

電解質ゲル化剤は陽イオン性の有機部位と、それと対の陰イオンからなっており、調製直後の陰イオンは食塩と同じ塩化物イオンである。これを別のアニオンに置換することで、ゲル化剤の溶解性(相溶性)の制御が可能である。すなわち、母体化合物の塩化物イオンを、機性能性溶媒として知られるイオン液体であるPF₆⁻、N(SO₂CF₃)₂⁻等のフッ素系脂溶性アニオンに置換することでゲル化剤の相溶性の制御を行い、水以外の溶媒にも適用することができる^{[4][5]}。これを利用して、水だけではなく種々の有機溶媒や前述のイオン液体もゲル化することが可能である(図5)。したがって、一旦合成した後に目的に応じて溶解性を簡便に調節できる点が、これまでの人工ゲル化剤とは一線を画す大きな特徴であり、単一の分子骨格を有するという意味では、これまで調製が困難だった「両親媒性ゲル化剤」の実現といえる。なお、例えばイオン液体のゲル化においては、固有のイオン伝導度はゲル化後も数%しか低下せず保持されることが明らかとなっている^{[4][6]}。これまでイオン液体にお

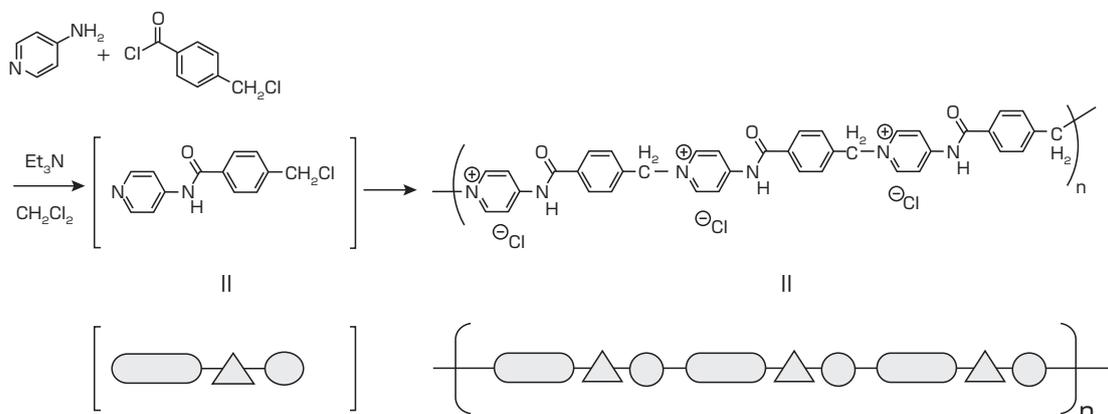


図3 電解質ゲル化剤の合成反応

いては、粘度が低い場合にはイオンの移動度が高くなるため電導度が上がる一方で密封状態で漏れやすくなるのに対し、漏れにくい高粘度のイオン液体では移動度の低下に伴って電導度が下がるというトレードオフの関係があった。この課題に対して、このゲル化剤の利用により、イオン電導度は保持したまま粘度のみを調節可能とする新しい技術が実現したといえる。したがって、イオン液体を電解液とする電気化学デバイス(色素増感太陽電池、キャパシタ、コンデンサ等)に利用することで、塗布プロセスの適用や漏れ防止による動作時間の長寿命化等、その性能向上に貢献が期待できる。

4.3.3 自己修復性ゲル

一般にゲルはソフトな性状をもつが故に、機械的な応力により容易にその構造が破壊されてしまう。他方、ゲルの種類によっては「チクソトロピー性」として知られる性質を示す場合がある。これは、応力付加に対応して粘度が変化し、高応力条件で流動性をもつゾルに変化し、あらためて応力を除いた場合にはゲルに戻るような性質である。しかし一般にこのゾルからゲルへの復帰は長時間を要するとされており、唯一の例外としてカチオン性の電荷を側鎖に有するブロック共重合体からなるヒドロゲルでは、この構造復帰が速く起こることがすでに報告されていた^[8]。筆者らはこの既存例と電解質ゲル化剤との構造類似性に着目し、同様の性質が見られるか検討したところ、予想したとおりゲル構造破壊後、ゲルの固体性を示す貯蔵弾性率が極めて高速(数秒単位)に復帰するという興味深い自己修復特性をもっていることを見いだした^{[4][7][9]}。この構造復帰は高濃度であるほどその速度が速い。なお余談であるが、筆者らは当時、ゲルの弾性率に関するレオロジー測定の実績が皆無であり、ある測定機器メーカーに依頼してサンプルのデモ測定を行っていただいた。その際、これまで多種多様のサンプルを測定してきた技術者の方が、筆者らのサンプルの測定データを目にして、「とても珍しい現象だと思います。」と指摘し

たことをとても印象深く記憶している。我々はモデル化合物の結晶構造解析(未発表データ)等からこの現象を、水素結合のような短距離相互作用ではなく、電解質ゲル化剤が電荷をもつことに起因する長距離静電相互作用によるゲルネットワークの修復によって達成されていると考えている。一旦壊れたゲル構造が瞬時に復帰することから、このゲルはある種の「非崩壊ゲル」と考えられ、この高速構造復帰特性を生かした衝撃吸収材等さまざまな分野での応用が期待される。なお、上記のゲルの高速自己修復性は、筆者らの報告が先駆けとなり、その後数多くの例で知られるようになった。そのうち、東京大学の相田卓三教授、Justin Lee Mynar 特任助教(現 King Abdullah University of Science and Technology (KAUST, Saudi Arabia))らと筆者らが共同研究を行った機能性ゲル「アクアマテリアル」においては、相補的な電荷をそれぞれ有する粘土由来のナノ粒子と dendrimer の相互作用によって水のゲル形成が観察できた。このゲルにおいても高強度と自己修復性が確認されたことから、当該ゲル化の駆動力であり、さらに自己修復をもたらすと考えられる静電相互作用の重要性があらためて示唆された^[10]。

4.3.4 カーボンナノチューブとの複合化

電解質ゲル化剤は、前述したようにそのゲル化の機能のみではなく、ナノテクノロジーにおける次世代材料として注目される CNT に対しては特異的に「分散剤」として機能することがわかっている^[4]。この結果は、唯一報告例が知られていた類似高分子電解質の例^[11]から推察して見いだした機能であるが、筆者らはこの場合も CNT に関する研究蓄積は皆無の状況であった。しかし、たまたま同じ研究部門内に CNT 研究に携わる研究者がいたため、CNT の提供をお願いし、併せて分散評価の測定も依頼できたのが現象の発見につながった。このような、近傍での異分野研究者の存在がなければ、この現象は発見が大きく遅れたと考えている。実際に、CNT の一種である単層カーボンナノチュー



図4 倒立サンプル瓶中のヒドロゲルの写真(1 wt%濃度)
左:純水ゲル、右:単層カーボンナノチューブを含有したゲル(文献5より転載)

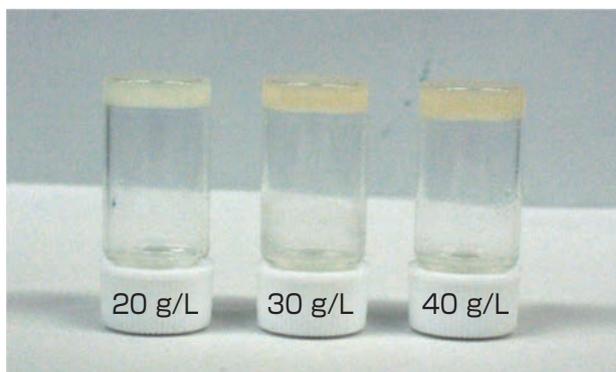


図5 倒立サンプル瓶中のイオン液体(EMIm-PF₆)ゲル(文献4(サポーティングインフォメーション)より転載(ACS許諾済))

ブ (SWCNT) と共に混合し、洗浄用の超音波照射器で一定時間超音波照射するだけで、水に不溶の SWCNT を溶解 (孤立分散) させることが可能である。CNT 分散が実現するためには、前述の既知文献^[11]の例と同様に、有機電解質オリゴマーが SWCNT の π 表面と相互作用することで錯形成が起こり、水中に分散すると考えている。この溶液は長期間にわたり全く沈殿が生成しない安定溶液であり、この液体を利用した SWCNT 薄膜の作成や、濃度を一定以上濃くした条件での SWCNT 分散ヒドロゲルの調製にも応用が可能である。これを利用することでプリンタブルエレクトロニクスにおける CNT インク調製や、ナノ炭素材料に期待されている ITO 代替としての透明電極炭素膜作成への貢献を期待している。

4.3.5 抗菌効果

分子構造内にカチオン性のピリジニウム基を有する化合物は抗菌剤として働くことが知られ、実際に実用化されている。このゲル化剤も主鎖内に同様の官能基を有するため、その抗菌活性について外部機関に委託し評価したところ、グラム陽性菌 (大腸菌) と陰性菌 (黄色ブドウ球菌) の双方に対して、抗菌活性があることを見いだしている^[12]。また、最小発育阻止濃度はそれぞれ 32 $\mu\text{g/ml}$ 、64 $\mu\text{g/ml}$ と十分に小さく、一般的な界面活性剤型抗菌材料とおおよそ同等の値であることがわかった。

5 産業技術応用を念頭に置いた試薬化に向けた取り組み

これまでに述べたようなさまざまな特徴を有するこのゲル化剤材料については、当初は基盤研究として運営費交付金 (経済省から産総研に交付される機関助成資金) のもとで実施していた。その後、ある程度の結果を得た段階で、平成 17 年度の NEDO 産業技術研究助成事業 (ナノテク・材料分野) に採択されたことが、研究を大きく加速する契機となり、その後の研究展開につながった。NEDO への申請当時は関連特許が数件出願済ではあったものの、学術論文は一切発表していなかった段階であり、その条件下でもなお高い審査評価を受けられたのは大変幸運であった。この NEDO 支援を受けて、研究を開始した後は成果をできる限り広く知ってもらうことを目的に、産総研のプレス発表やナノテクノロジーに関連する展示会 (nano tech 2008、2009、2010、オルガテクノ 2008 等)、産総研オープンラボ等のイベント出展を積極的に行うことで、継続的に周知に努めた。それまで学会での発表と議論は経験していたものの、そのようなイベント出展の場で企業サイドの方々と直に具体的技術課題に関して議論することができたのは貴重な経験だった。そのような地道な活動の甲斐があつてか、さまざまな企業からゲル化に関する技術相談をいただき、そ

の中から実際に有償の試料提供契約を締結してゲル化剤の性能テストを行う企業も現れた。また、日本有数の化学試薬会社の一つであり、とりわけイオン液体の製造販売に実績をもつ企業より、研究発表初期段階から同ゲル化剤材料の商品化に興味をもっていただき、活発に意見交換を行うことができた。この後、産総研イノベーションズ (当時) を介して正式なライセンス契約を結び、当初は試料提供契約の希望があった企業に対するサンプル提供手段として受託合成を引き受けていただいた。その後、2009 年秋より化学試薬としての商品化に至った。当初筆者らは実験室レベルである 10 ~ 20 グラム収量程度の小スケールでしか合成反応を行った実績がなく、試薬とはいえこれまでより大スケールの反応において条件を最適化するのには労力を要した。しかし、上記企業の多くの研究員の方々の粘り強い検討により、論文発表した実験条件をある程度改善しながら、再現性や収率の向上を図った。その結果、種々のアニオン交換体を含めて、安定した性能を発揮する複数のゲル化剤の商品化につながったと考えている (図 6)。この論文の執筆にあたり、「新しい試薬として販売するための条件」について、当該企業に意見を求めたところ、1) 「これまでになかったことができるようになる：先進性」と、2) 「これまでになかったものが生まれる：発展性」を最重要視するとのことであった。また、我々の開発したゲル化剤の試薬化に際しては、そのさまざまな特徴から、電池用電解質用途、導電性材料、インク増粘剤、その他 (化粧品) 等広い分野への研究に利用できると判断したとのコメントもいただいた。参考までに、アメリカ化学会が運営する全化学物質のデータベース (CAS) によれば、現時点で有機および無機化合物を含め、6,536 万以上の化学物質が登録されている。他方、世界有数の試薬会社である Sigma-Aldrich の試薬データベースには、現在 18.7 万の商品が試薬として登録され実際に販売されている。他の化学会社を含めて、仮にこの 3 倍の数が試薬化されているとして、「全化学物質における試薬化率」を仮に計算すると 0.86 % となり、試薬化される化合物が世界的にみてもとても狭き門であることが、読者の方々にも十分ご理解いただけるかと思う。そのような現状のもと、幸運にも試薬として販売されることで、多くの分野で産学官のさまざまな研究者に実際に手に取って性能をテストしてもらうことが可能となった。また、新材料としての知名度アップにもつながったと考えている。

6 今後の課題と展開

化学試薬というニッチな市場レベルとはいえ、自らの開発材料が注目され、研究目標に掲げたように実際に商品

化される結果となったのは筆者にとって大きな励みとなった。試薬販売が開始されたことにより、研究開発用として外部研究機関にも試料を提供しやすい環境は整ったが、実践的な応用を考えた場合にはいまだ萌芽段階であることは否めない。根本的な課題として、率直に言えば、「ゲル化」そのものは極めて基盤的な化学現象であり、その現象自体から直ちに具体的な商品イメージが湧くという類の産業技術ではない。他方、これまでの多種多様な企業との技術相談を経て、「ゲル化」という基盤技術に対する期待が高いことは大きな確信につながっており、この技術を高めることで、さまざまな産業においては実社会に十分貢献できるものと捉えている。具体的には、産業応用上で実際にゲル化が望まれる溶媒または液体はさまざまな溶質を含んでいるケースがほとんどであり、それらへの適用のためには企業ユーザーのフィードバックを受けながら、個別にゲル化剤の性能をチューニングしていく必要があると考えられる。この点については、試薬販売のみではそのような相互理解まで含んだ十分な環境とは言えないため、その体制づくりが実践的応用に向けた大きな課題と考えている。

技術論的には、ゲル化のさらなる高効率化とゲル化できる溶媒の数の拡大が挙げられる。そのために、新しい電

解質ゲル化剤の調製にも積極的に取り組んでおり、2種類のモノマーを用いる共重合法により、種々の誘導体を合成しその高いゲル化能を確認している^[13]。さらに、CNT分散機能については、その機能に特化した材料開発により、さらなる光応答性の付与等の高機能化に成功し^[14]、現在CNTを利用した産業実用化のために企業との共同研究を開始している。他方、最近我々とは独立の研究グループから市販されたこのゲル化剤を用いることで、その溶液の攪拌方向に依存した不斉環境(円偏光(CD)活性)が誘起され(右回転と左回転の攪拌で、溶液の異なるCD活性が観測される)、その不斉場がゲル化によって固定化可能という前例のない極めて興味深い基礎的現象も報告され、大きな注目を集めている^[15]。当初は新しいゲル化剤創製の目的で開発したこの材料はこのように多種多様な機能をもった新材料であることが明らかになりつつあり、今後の実用化に向けて、研究所内外の他の研究者と連携しながら、さらに研究に取り組んでいきたい。また、この論文の執筆作業に伴い、分子設計および合成手法の試行錯誤を行いながら化学的な見地から新材料の開発に取り組む上で、一つ一つの要素を最適化しながら組み上げていく「構成学」的考え方が重要であることを再認識した次第である。この論文が今後のそのような関連研究の一助となれば幸いである。

謝辞

この論文で紹介した新しいゲル材料に関する研究の内容は、以下に挙げる産総研内の共同研究者、甲村長利博士、三澤善大博士、松本一博士、玉置信之博士(現、北海道大学教授)、川波肇博士、カザウィ・サイ博士、南信次博士、Beena James 博士、栗田智香子氏、大山春美氏との長年の共同作業による研究の成果です。ここに感謝の意を表します。また、多くの助言をいただいた現ナノシステム研究部門スマートマテリアルグループ員各位に感謝します。ゲルの動的粘弾性測定に際して、測定の機会と貴重な助言をいただいたティーエーインストルメントジャパンの相川徹氏に感謝します。ゲルの構造解析に関する共同研究に協力していただいた東京大学物性研究所の柴山充弘教授、Shyamal Kumar Kundu 博士に感謝します。この研究は、NEDO 平成 17 年度第 2 回産業技術研究助成事業 (ID : 05A25710a)、および日本学術振興会科学技術研究費 (22550137) の支援を受けて行われています。このゲル化剤の化学試薬としての販売開始にご尽力いただき、試薬化に関する貴重なご意見をいただいた、関東化学株式会社の佐藤勝彦氏、桂木速人氏、金澤幸広氏、吉田昌彦氏、吉野和典氏、岩井良太氏、岩井新氏、菅孝剛氏、他関係者の皆さまに深く感謝します。



図6 試薬のパフレット(関東化学(株)作成)(上)と販売された試薬(下)

参考文献

- [1] 技術戦略マップ2010 経済産業省「ナノテクノロジー分野」
 [2] (独)科学技術推進機構(JST)研究開発戦略センター(CRDS) 報告書「ナノテクノロジー・材料分野 科学技術・研究開発の国際比較 2011年版」(2011年6月).
 [3] 長田義仁, 梶原莞爾他:ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス(1997).
 [4] M. Yoshida, N. Koumura, Y. Misawa, N. Tamaoki, H. Matsumoto, H. Kawanami, S. Kazaoui and N. Minami: Oligomeric electrolyte as a multi-functional gelator, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (36), 11039-11041 (2007).
 [5] M. Yoshida: Ionic gelators: oligomeric and polymeric electrolytes as novel gel forming materials, *The Chemical Record*, 10, 230-242 (2010). (Invited Review)
 [6] N. Koumura, H. Matsumoto, H. Kawanami, N. Tamaoki and M. Yoshida: Tuning of solubility and gelation ability of oligomeric electrolyte by anion exchange, *Polym. J.*, 42, 759-765 (2010).
 [7] S. K. Kundu, T. Matsunaga, M. Yoshida and M. Shibayama: Rheological study on rapid recovery of hydrogel based on oligomeric electrolyte, *J. Phys. Chem. B*, 112, 11537-11541 (2008).
 [8] A. P. Nowak, V. Breedveld, L. Pakstis, B. Ozbas, D. J. Pine, D. Pochan and T. J. Deming: Rapidly recovering hydrogel scaffolds from self-assembling diblock copolypeptide amphiphiles, *Nature*, 417, 424-428 (2002).
 [9] S. K. Kundu, M. Yoshida and M. Shibayama: Effect of salt content on the rheological properties of hydrogel based on oligomeric electrolyte, *J. Phys. Chem. B*, 114, 1541-1547 (2010).
 [10] Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara and T. Aida: High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder, *Nature*, 463, 339-343 (2010).
 [11] V. A. Sinani, M. K. Gheith, A. A. Yaroslavov, A. A. Rakhnyanskaya, K. Sun, A. A. Mamedov, J. P. Wicksted and N. A. Kotov: Aqueous dispersions of single-wall and multiwall carbon nanotubes with designed amphiphilic polycations, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3463-3472 (2005).
 [12] 吉田 勝, 特開2010-143869
 [13] Y. Misawa, N. Koumura, H. Matsumoto, N. Tamaoki and M. Yoshida: Hydrogels based on surfactant-free ionene polymers with N,N'-(p-phenylene)dibenzamide linkages, *Macromolecules*, 41, 8841-8846 (2008).
 [14] Y. Matsuzawa, H. Kato, H. Ohyama, D. Nishide, H. Kataura and M. Yoshida: Photoinduced dispersibility tuning of carbon nanotubes by a water-soluble stilbene as a dispersant, *Adv. Mater.*, 23, 3922-3925 (2011).
 [15] K. Okano, M. Taguchi, M. Fujiki and T. Yamashita: Circularly polarized luminescence of rhodamine B in a supramolecular chiral medium formed by a vortex flow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 12474-12477 (2011).

執筆者略歴

吉田 勝 (よしだ まさる)

1994年3月東北大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期課程化学専攻修了、博士(理学)取得。同年4月工業技術院物質工学工業技術研究所(現 産業技術総合研究所)入所。2002-2004年 JSPS 若手研究者在外派遣制度により、米国カリフォルニア大学バークレー校化学科客員研究員(J. M. J. Fréchet 教授研究室)。2008年10月より、ナノシステム研究部門スマートマテリアルグループ研究グループ長。専門は、有機化学的手法を利用した新規機性能性材料の開発。



査読者との議論

議論1 構成学と分子設計

コメント (一條 久夫: ㈱つくば研究支援センター)

Synthesiology では、後に続く研究者の参考となるよう、研究目標を実現するために選択した要素技術、要素間の関係、それらの統合プロセス等を記すこととされています。その点に留意されると読者にとって貴重な論文となるのではないのでしょうか。

コメント (清水 敏美: 産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野)

化学物質の Synthesis は、そもそも各種官能基の構成学を基本とするものであり、分子設計および合成手法の試行錯誤こそシンセシオロジーそのものだと思います。そこで、*Synthesiology* の構成学としての記述に編成し直すために、これまでのゲル化剤にはない高機能化と簡便合成を目標課題として行った分子設計について模式化して議論することをお勧めします。また、ゲル化剤の分子構造を要素ごとに分解し、これまでのゲル化剤の各要素を今回どのように変換し、さらに新たな要素をどのような理由や課題により追加し、分子設計を行ったかを図示してはいかがでしょうか。

回答 (吉田 勝)

「分子設計とその合成アプローチ」=「一つの構成学」という考え方は、とても参考になりました。この観点から模式図を新たに作成して、内容の加筆修正を全般にわたって行いました。

議論2 化学試薬としての出口

コメント (清水 敏美)

化学試薬としての販売という新たな実用化のための出口が示されています。可能であれば、化学会社あるいは試薬会社が試薬として販売するための判断あるいは判定基準等があれば明示してください。全世界において、これまで多種多様な有機化合物が合成されていますが、そのすべてが試薬化されているわけではありません。すべての合成化学物質の試薬化率(何パーセントの合成化学物質が試薬として販売されているか)はどれくらいで、全試薬産業でどのような市場規模があるのか、それらに関する数値的情報があれば参考情報として記述が欲しいところです。

回答 (吉田 勝)

試薬化に至った企業側の動機付けについて担当者は、当該試薬を用いることで、①これまでに不可能であったことが可能になる(先進性)、②これまでになかったものが生まれる(発展性)といった要素が重要と語っています。この先進性と発展性を有する化学物質であれば、試薬として広く研究開発の場で使用されることで、市場性が生まれる可能性があります。

試薬化率に関しては、まず現時点で有機無機化合物を含めて約6536万の化学物質がCAS (Chemical Abstracts Service) データベースに登録されています。他方、世界有数の試薬会社であるSigma-Aldrichの試薬データベースには、現在18.7万の商品が試薬として登録されています。他の化学会社の試薬数を考慮して、仮にこの3倍の数が試薬化されているとして、試薬化率を仮に計算すると $56.1/6538 = 0.86\%$ となります。したがって、試薬化がとても狭き門であることは間違いのないと思います。上記の内容を抜粋する形でこの論文に記載しました。