総 説

水素結合による液晶性分子複合体
構造制御とそのダイナミックな特徴の発現

加 藤 隆 史

東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木 7-22-1)

Hydrogen-Bonded Liquid-Crystalline Molecular Complexes
Structural Control and Induction of Dynamic Properties

Takashi KATO

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
(Roppongi, Minato-ku, Tokyo, 〒106)

In the design of functional organic materials, it is important to use molecular interactions. Hydrogen bonding is one of the key interactions for molecular association and recognition in nature. Recently, new types of hydrogen-bonded liquid-crystalline (LC) complexes have been obtained by molecular recognition between complementary components. For example, molecular recognition by hydrogen bonds between carboxylic acid and pyridyl moieties results in the quantitative formation of well-defined structures of mesogens. In the hydrogen-bonded liquid crystals, dynamic nature of hydrogen bonding gives unique LC structures of complexes such as polymer networks, polymer alloys, and one-dimensional polymers. For LC polymer networks, stable liquid-crystalline phases have been induced by the formation of dynamic intermolecular mesogen consisting of polymer side chain and a small molecule. A wide variety of supramolecular mesogenic materials can be obtained by the molecular aggregation *via* various hydrogen bonds.

1 水素結合による液晶性分子複合体の構築

分子を集合させ、秩序構造を構築していくことは、機能材料をつくる上で非常に重要な課題である。この分子集合プロセスには、相互作用の働きが一つのかぎ(鍵)を握っている。自然界には様々な相互作用が存在している¹⁾。我々が、人工系の機能性分子集合体をつくろうとするときは、この相互作用の特徴をよく理解して、目的に合わせて適切に活用できるような分子デザインを行っていくことが重要である。相互作用の中で水素結合は²⁾、生体系において DNA・RNA における遺伝情報伝達などいたるところで用いられている。したがって、その重要性は理解され、溶液中における孤立分子系の水素結合による分子認識システムの開発は進んでいる³⁾。

しかしながら、液晶・結晶・高分子集合体などのような機能性分子凝集系においては、水素結合の活用は、進んできたがまだ充分とはいえず、これからの分野といえる⁴⁾。液晶においてはすでに、カルボン酸同士の水素結

合による安息香酸誘導体の二量体が液晶性を示すことが数十年前から知られていた⁵⁾。しかし、この分子は常に二量体構造をとっており、基礎的に重要な知見を多く提供してきたが、水素結合の面白さが特に発揮されることはあまりなかった。また、いくつかの水素結合による液晶の報告はあったが、どれも同種分子間の水素結合によるものであり、分子認識の観点からの液晶分子デザインはなかった。

自然界での水素結合の強さの位置付けを下に示す。分子ユニットをつなぐ分子間力としての結合エネルギーの大きさは、共有結合よりは1けた程度小さく、ファンデルワールス力などよりは1けた大きい程度である。すなわち比較的強い相互作用ということが出来る。方向性があることが大きな特徴で、これが様々な異分子間の特異的認識を可能とし、化学・生物プロセスで威力を発揮するものとなっている。

分子ユニット間に働く力の種類

(1) 共有結合・・・500 kJ/mol 程度

(2) 強い相互作用

イオン相互作用

水素結合・・10 50 kJ/mol

電荷移動相互作用

など

(3) 弱い相互作用

双極子-双極子相互作用

ファンデアワールス力・・1 kJ/mol 程度

など

筆者らは、「異種分子間に働く相互作用を用いた液晶分子デザインの可能性」に着目し、選択的水素結合により複数種の分子を集合させ、液晶という秩序状態をつくる新しい手法を見いだした。そして、一群の新しいタイプの水素結合型液晶を構築してきた^{(6)~(23)}。

Fig.-1 に示す構造は、筆者らの研究において最初に見いだした水素結合型液晶の例である⁽¹⁰⁾。それぞれ、160℃、213℃まで液晶性を示す安息香酸誘導体とスチルバゾール誘導体の間に定量的に形成する水素結合により238℃まで安定な液晶性を示すメソゲン構造(1)が得られた。この場合は水素結合が液晶の安定化に本質的に寄与している。

Fig.-1 Structure of liquid-crystalline hydrogen-bonded complex (1).

H-Bond Donor

H-Bond Acceptor

Fig.-2 The formation of a molecular complex by the H-bonding between carboxylic acid and pyridyl moieties.

水素結合型液晶においては、カルボキシル基・ピリジル基間に形成される水素結合により定量的・選択的に分子を接続し、ある明確な構造を有する分子複合構造を組み立てることができる(Fig.-2)。これは先ほどの安息香酸の二量体化とは質が異なるものである。安息香酸においては同種分子の二量体構造が基本であり、単量体分子が独立に安定に存在することはできない。これに対して筆者らの系は、独立に存在する分子間の選択的相互作用、すなわち分子認識によって成り立っている。したがって、構造に発展性があり、多様な分子設計・機能材料化を行うことができる。

2 水素結合による分子集合構造制御とダイナミクス

2・1 水素結合とダイナミクス

それでは、水素結合によって分子を接続することと、共有結合によるその違いは何だろうか。それはまず、そのダイナミクスにある。共有結合でつないだ分子ユニットはその結合エネルギーの大きさから結合の切断は

Fig.-3 Photomicrographs of the process of the formation of H-bonded liquid-crystalline complex (4) by mixing of 4-butylbenzoic acid (2) and 4,4'-bipyridine (3) at 120°C.

容易でない。しかし、水素結合により分子構造を構築すると結合の切断・再形成が制御できるという特徴がある。これが分子のダイナミック（動的）な機能発現を可能にする。たとえば、DNA・RNA は塩基間の水素結合によりコンプレックス化し、二重らせん構造を形成する。同様な立体構造の形成は共有結合のみによっても可能であろう。しかし、遺伝情報が他へ伝達されるためには、結合の形成・解離が制御されなければならない。また、水素結合性分子凝集系では水が流動性を示すように、水素結合の組み替えが定常的に起きる動的状態をとることができる。これらは非共有結合によってしか成しえず、共有結合による構造構築と本質的に異なる点である。

本稿では、下に示すような水素結合のダイナミックな特徴を生かして“超分子集合体の構築”をめざすという観点から、水素結合による新しい液晶材料への試みを中心に述べる。

水素結合の動的特性

- (1) 自発的な複合構造・集合構造の形成
- (2) 動的状態（結合のスイッチング）
- (3) 形成・切断の可逆性

2.2 ダイナミックな液晶性分子複合体の形成

水素結合型液晶における自発的・動的な分子集合構造の形成を直接観察することができた。その様子を Fig.-3 に示す。ここでは、4-ブチル安息香酸(2)を水素結合ドナーとして、4,4'-ビピリジン(3)を水素結合アクセプターとしてコンプレックス化に用いてある^{11),12)}。

2 は 102℃ から 116℃ でネマチック液晶となり、3 は 112℃ で融解するが全く液晶性は示さない。この二種の分子を、どちらも等方性液体状態である 120℃ においてダイレクトに接触・混合してから偏光顕微鏡下で約 20 s おきに撮影した。スメクチック A 相の発現に由来するファン組織の発達がとらえられている。ここで起きていることは、非秩序状態にあったそれぞれの分子が互いを水素結合により認識して定量的に構造を組み替え、新しい分子複合構造(4)を形成し、液晶性分子集合状態となる動的なプロセスである (Fig.-4)。

2.3 液晶性ネットワーク構造

さらに最近、筆者らは水素結合の動的な特性が本質的に液晶性の発現に関与する、新しいタイプの水素結合ネットワーク構造を構築することに成功した¹³⁾。

側鎖にスペーサーを介して安息香酸ユニットを有するポリアクリレートなどと低分子スチルバゾール誘導体間の水素結合形成により、側鎖型高分子液晶構造が得られる^{14)~17)}。この系に、水素結合ドナー・アクセプターのモル比 1:1 を保ちながら、4,4'-ビピリジンを加えていき、水素結合橋かけ構造を有する高分子コンプレックス構造(5)(Fig.-5)を作製した¹³⁾。その液晶性と橋かけ密度の関係を Fig.-6 に示す。この相図において、横軸 x は全ピリジル基のモル数に対してビピリジンの 2 つのアクセプター基のモル数の割合である。驚くべきことに、2 官能性のビピリジンが増えて橋かけ構造の密度が上昇しても液晶性は失われず、100% 橋かけ構造のコンプレックス(5: $x=1.0$) も 85℃ から 205℃ まで液晶性を

Fig.-4 Schematic illustration of molecular self-assembly of mesogenic hydrogen-bonded complex (4) through selective recognition between H-bonding donor and acceptor moieties.

Fig.-5 Molecular structure of H-bonded cross-linked liquid-crystalline polymeric complex (5).

Fig.-6 Phase diagram of the polymeric complexes of 5.

Fig.-7 Schematic illustration of the liquid-crystalline H-bonded network structure (5 : x=1.0) obtained by self-assembly of a side-chain polymer and a bifunctional compound.

発現した。この液晶相においてはスメクチック相に特有のフォーカルコニックファン組織が観察された。この状態においては、粘性は高いが流動性が見られた。X線測定の結果、この液晶状態はスメクチックA相であった。170℃における相間隔は39.8Åで、これは分子間に形成される水素結合構造の伸びきった長さ41Åとほぼ等しい。したがって、Fig.-7に示す分子間メソゲンを有するネットワーク構造を形成していることがわかった。この構造においては水素結合のダイナミクス、すなわち速い組み替えが定常的に起きていることにより系の流動性が保たれ、それが液晶性発現と本質的にかかわっていると考えられる。

さらに、この液晶性ネットワークは昇温・降温を繰り返すと、液晶状態と等方性液体状態を可逆的に示した。このことは、相転移時に水素結合の可逆的な形成・切断が起こっていることを示唆している。これは、共有結合

100% 橋かけ体では起こりえない挙動である。

上で述べた例は異種分子の分子認識によるネットワーク構造形成であるが、上で用いたような水素結合ドナーポリマー単独でも、ネットワーク液晶構造を形成することも明らかにした^{14), 15)}。ポリシロキサン(6)は、10℃から133℃までスメクチックC液晶相を分子側鎖間の二量体化により示した¹⁵⁾。側鎖に安息香酸ユニットを導入した高分子は、Blumstein によりすでに7のようなポリアクリレート・ポリメタクリレートについて固体構造が調べられている²⁴⁾。しかし、7はスペーサーが導入されていないため系が剛すぎ、層状の結晶構造を形成したが、液晶性は示さなかった。

液晶ポリマーの共有結合による橋かけ構造形成については、さまざまな試みが報告されている²⁵⁾。低密度橋かけの場合は液晶エラストマー化、高密度橋かけは配向構造固定の観点から研究が行われている。ここで、多官能の液晶性モノマーの重合により得られる共有結合性高密度三次元橋かけ体は、不溶・不融の材料となり、液晶の分子配向を保持することはできるが液晶状態そのものは示さない。したがって、高密度な橋かけ構造を有しながら液晶性を示す水素結合ネットワークは、これまでにない新しいタイプの材料といえる。

水素結合ネットワーク構造を有する液晶性ポリマーブレンドも構築することができた¹⁸⁾。水素結合アクセプターであるピリジル基を主鎖型高分子の液晶性ポリエステル(8)の置換基として導入した。そして、水素結合ドナー性高分子として機能するポリビニルフェノール(9)との、ポリマーブレンド(Fig.-8)を作製した。このブ

Fig.-9 Schematic illustration of liquid-crystalline polymer blends having H-bonded network structure.

レンドの液晶性を調べたところ、相分離は観察されず、均一で安定な液晶性が見られた。これは分子間水素結合により相溶性が増したためと考えられる。8単独では88℃にガラス転移点(T_g)があり、175℃までネマチック液晶相を示す。これと9(T_g :138℃)のドナー・アクセプター比1:1のブレンドは、95℃から148℃まで通常より粘性は高い流動性のあるネマチック液晶相を示した。この場合、Fig.-9のような、水素結合による分子配向性ネットワーク構造が形成され、そのダイナミクスにより液晶性が発現していると考えている。これは新しい構造の分子配向性ポリマーアロイである。

2.4 液晶性一次元ポリマー構造

主鎖型高分子構造を有する液晶性コンプレックスが、筆者らの水素結合による分子接統の手法を用い、二官能性水素結合ドナー・アクセプター同士の組み合わせにより作製された²⁶⁾。ジカルボン酸とビピリジンを一次元

Fig.-8 Molecular structure of a liquid-crystalline polymer blend consisting of polyester (6) having a pyridyl group and poly(4-vinyl phenol)(7).

的につないだ1:1 コンプレックス(10)は、昇温時にはネマチック相(178~183℃)を、降温時にはネマチック相(180~174℃)、スメチック相(174~164℃)を示した。この場合、液晶状態においては、かなりの程度の“分子量”を有する高分子コンプレックスが形成していると考えられる。このコンプレックスが、180℃程度の比較的低い温度で融解し液晶性を示したことは、オキシエチレンという柔らかいスペーサーが導入されていることに加え、水素結合のダイナミクスが大きく関与していると考えられる。

水素結合型液晶においては、液晶という配向した分子凝集状態で、水素結合が分子配向場の効果により安定化を受け、液晶-等方性液体相転移温度(T_i)がより高温側にシフトする。そして T_i 以上、すなわち安定化効果がなくなって初めて水素結合が切れていく^{(11), (12), (19)}。これは、モデル計算の結果とも一致した⁽²⁷⁾。

それでは、希薄溶液状態で、この水素結合相互作用の安定性やダイナミクスはどうなるだろうか。たとえば、10のような主鎖型高分子構造コンプレックスが、通常の高分子溶液のような挙動を見せるかは興味の深いところであるが、現在のところ水素結合による高分子的物性は観察されていないようである⁽²⁷⁾。

Lehnらは、ウラシル基・2,6-ジアミノピリジル基を有する二官能性の分子間の水素結合相互作用により液晶性を示す高分子コンプレックス(11)を構築した^{(28), (29)}。ここで、酒石酸ユニットにキラル体を用いると、三重のヘリックス構造が形成し、それが250℃程度まで安定な液晶相を示す。最近、これらの分子複合体に関して電子顕微鏡による直接観察が行われ、コンプレックス化による繊維状の分子集合構造形成がとらえられている⁽³⁰⁾。コンプレックス(11)を形成する二種の分子コンポーネントの等モル混合物を、クロロホルムに溶解し、溶液を蒸発させたサンプルが調べられた。濃度50 $\mu\text{g/mL}$ 以下から調製したものでは小さい粒状の構造しか見られなかったが、それ以上になると繊維状の集合体が現れ、濃度がさらに増すとその繊維状集合体が束になって二次元的に集合した構造が見られた。

2.5 分子の多量体複合化による液晶性の発現

核酸の構成要素である、ヌクレオチド(12)が水素結合により集合し、リオトロピック液晶相を形成することが報告されている^{(31)~(33)}。12は、水溶液中で濃度が2.5%から18%まではコレステリック相、18%から65%まではヘキサゴナル相を示した。この液晶相発現は、Fig.-10に示すように分子間水素結合により四量体が形成して、それがカラム状に積み重なるためであることがわかった。現在は、サーモトロピック液晶全盛である。しかし、生体はリオトロピック液晶相と密接な関係があり、バイオメテック材料として、このような系

Fig.-10 Tetrameric arrangement of guanine bases of 12 by hydrogen bonding.

R = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$

11

の構造・機能を見直すと面白そうである。

長鎖アルキル基により化学修飾したアデニンやチミンの単独あるいは混合体が中間相的な状態を経由して、結晶状態から等方性液体状態へ変わる可能性が指摘されている³⁴⁾。キャラクタリゼーションが不十分であるが、Fig.-11 に示すような興味深い分子集合構造の形成も示唆されており、今後の進展を待ちたい。

2.6 分子配向性ミクロ相分離構造

液晶ではないが、水素結合により高分子の集合構造を制御する試みを一つ紹介する。カルボキシル基・ウラゾール基はそれぞれ水素結合により二量化することが知られている。Stadler は、これらの基を同時に導入した

Fig.-11 Association of adenine and thymine nucleobases with long aliphatic chains.

ポリブタジエンを合成した。そして、Fig.-12 のような水素結合により高分子側鎖が一次元的につながったコンプレックス構造が得られることを示した^{35)~37)}。置換基のないポリブタジエンの場合は、ガラス転移点が -98°C に見られるのみである。しかし、カルボキシル基を有するフェニルウラゾール基により 4 mol % 修飾したポリブタジエンは、DSC 測定において昇温時 80°C に吸熱ピークを示した。また、この温度までは複屈折性が観察されたがそれ以上に加熱すると複屈折性は失われ、等方的な液体となった。これは 80°C までは水素結合コンプレックスが凝集・配向した相とアモルファス相からなる多相構造が形成しているが(Fig.-13), それ以上ではその水素結合が解離して、均一な分子無配向状態になることを示している。等方性状態から冷却して熱処理を行うと、再び多相構造を再形成する熱的可逆性が観察されている。さらにこの系は、水素結合によりネットワーク構造となっているとも見ることができ、水素結合による高次構造制御の面白い例といえる。

3 おわりに-アクティブな機能性分子 集合材料の構築をめざして

以上、水素結合による分子認識を用いた集合体構築について、液晶材料を主に述べてきた。構造が水素結合の

Fig.-13 Schematic illustration of the aggregated side-chain of polymers.

Fig.-12 Association of 4-carboxyphenylurazole in the side-chain of polybutadiene by hydrogen bonding.

ような非共有結合により分子複合化したものであると、そのダイナミクスにより構造の組み替え・変化が可能である。すなわち分子がより生きている状態に近い状態におかれるといえる。したがって、環境・外部刺激に対してアクティブに応答するような新しいインテリジェント材料にすることが可能ではないかと考えている。

本稿では述べられなかったが、近年、結晶構造制御⁴⁾あるいは界面における分子認識に^{38),39)}、水素結合を用いていく試みも活発になってきている。分子集合体において、さまざまな相互作用を精密に制御して^{40),41)}、超分子機能材料構築することが今後大きく発展し、従来の概念を越えた全く新しい分子材料に発展することを期待したい。

[平成6年(1994年)5月9日受理]

文 献

- 1) J.N. Israelachvili, (近藤 保, 大島広行訳), “分子間力と表面力”, マグロウヒル (1991)
- 2) M.D. Joesten, L.J. Schaad, “Hydrogen Bonding”, Dekker (1974)
- 3) たとえば, H.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 89 (1988)
- 4) たとえば, M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 23, 120 (1990); J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1304 (1990)
- 5) A.E. Bradfield, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2660; G.W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4179
- 6) 加藤隆史, 化学と工業, 45, 269 (1992)
- 7) 加藤隆史, 表面, 31, 221 (1993)
- 8) 加藤隆史, 高分子, 42, 672 (1993)
- 9) 加藤隆史, 染料と薬品, 38, 324 (1993)
- 10) T. Kato, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8533 (1989)
- 11) T. Kato, P.G. Wilson, A. Fujishima, J.M.J. Fréchet, *Chem. Lett.*, 1990, 2003
- 12) T. Kato, J.M.J. Fréchet, P.G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, *Chem. Mater.*, 5, 1094 (1993)
- 13) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, A. Fujishima, T. Uryu, J.M.J. Fréchet, *Polym. Prep., Div. Polym. Chem., Am. Chem. Soc.*, 34 (2), 722 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1646 (1994)
- 14) T. Kato, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules*, 22, 3818 (1989)
- 15) U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6630 (1992)
- 16) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules*, 25, 6836 (1992); T. Kato, H. Adachi, N. Hirota, A. Fujishima, J.M.J. Fréchet, *Contem. Top. Polym. Sci.*, 7, 299 (1992)
- 17) U. Kumar, J.M.J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 1531 (1992)
- 18) 佐藤晶子, 加藤隆史, 瓜生敏之, 高分子学会予稿集, 41, 883 (1992); 41, 3638 (1992)
- 19) T. Kato, T. Uryu, F. Kaneuchi, C. Jin, J. M. J. Fréchet, *Liq. Cryst.*, 14, 1311 (1993)
- 20) T. Kato, A. Fujishima, J.M.J. Fréchet, *Chem. Lett.*, 1990, 919
- 21) T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, J.M.J. Fréchet, *Chem. Lett.*, 1992, 265
- 22) T. Fukumasa, T. Kato, T. Uryu, J.M.J. Fréchet, *Chem. Lett.*, 1993, 65
- 23) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, S. Ujiie, K. Iimura, U. Kumar, J.M.J. Fréchet, *Ferroelectrics*, 148, 161 (1993)
- 24) A. Blumstein, S.B. Clough, L. Patel, R.B. Blumstein, E.C. Hsu, *Macromolecules*, 9, 243 (1976)
- 25) たとえば, J. Kupfer, H. Finkelmann, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 12, 717 (1991); F.J. Davis, *J. Mater. Chem.*, 3, 551 (1993); R. Zentel, *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101, 1437 (1989)
- 26) C. Alexander, C.P. Jariwala, C.-M. Lee, A.C. Griffin, *Polymer Preprints*, 34(1), 168 (1993)
- 27) P. Bladon, A.C. Griffin, *Macromolecules*, 26, 6604 (1993)
- 28) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, 2, 254 (1990)
- 29) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 69, 1 (1993)
- 30) T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 90, 163 (1993)
- 31) S. Bonzanni, M.M. DeMoraes, G. Gottarelli, P. Mariani, G.P. Spada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 248 (1993)
- 32) P. Mariani, C. Mazabard, A. Garbesi, G.P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6369 (1989)
- 33) S. Bonzanni, M. Capobianco, M.M. DeMoraes, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, M.G.P. Bossi, G.P. Spada, L. Tondelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5809 (1991)
- 34) C.M. Paleos, J. Michas, *Liq. Cryst.*, 11, 773 (1992)
- 35) C. Hilger, R. Stadler, *Macromolecules*, 23, 2097 (1990)
- 36) C. Hilger, R. Stadler, *Makromol. Chem.*, 192, 805 (1991)
- 37) C. Hilger, M. Drager, R. Stadler, *Macromolecules*, 25, 2498 (1992)
- 38) M. Ahlers, W. Muller, A. Reichert, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1269 (1990)
- 39) Y. Honda, K. Kurihara, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1991, 681
- 40) 加藤隆史, 日本写真学会誌, 55, 73 (1992)
- 41) 加藤隆史, 生産研究, 46, 313 (1994)