

有機結晶工学による機能性超分子材料の開発： 小さなことからコツコツと、分子の積木をつんでます！

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻
物質機能化学コース 構造物理化学領域 教授 藤内 謙光

1. はじめに

私が初めて大阪大学・吹田キャンパスに足を踏み入れたのは1990年3月のことである。今でこそ、吹田キャンパス界隈は若い夫婦がこぞって移り住む、おしゃれな街に変貌してきているが、私が受験した30年前、大学とは縁のない父親に大阪大学の所在を聞かれ、吹田の山田であると答えると、「あそこは竹やぶしかない。タヌキもでるぞ。」と言われた。万博の時の記憶だろう、いったいどんな所かと訝ったことを思い出す。受験の時、阪急電車の窓から見る山田駅のホームには「山田界隈で見られる鳥たち」という剥製がずらっと並んでいて、あなるほどと合点がいった。当時の私は有機化学に興味があったが、ネットもSNSもない時代、何処を受験して良いかわからなかった。しかし幸運にも高校時代の恩師が基礎工学部の出身で、有機化学をやりたければ工学部の応用精密化学科だと勧めてくれた。大学では機能高分子化学のパイオニア、竹本喜一先生の授業に感銘を受け、研究室の門を叩いたが、竹本先生は一足早くご退官されており、その後宮田幹二先生のご指導を受けた。学生時代、高分子に核酸塩基を担持させ、DNAとの相互作用や高次構造について研究していた。それがきっかけでライフサイエンスに大変興味をもち、博士の学位取得後は国立循環器病センター研究所で毎日免疫系細胞の培養を行い、RNA・DNAを抽出し、タンパクを精製して、免疫系酵素に関するプロテオーム研究に没頭していた。しかしながら3年近く経ったある時、宮田先生から工学研究科に助手として戻って来る機会を頂いた。本稿では、その後の私の研究について紹介させて頂く。

2. 有機結晶工学との出会い

戻って来てすぐは何をして良いか全く解らなかった。ポストドク時代は後れを取り戻すべく無我夢中でライフサイエンスの勉強に取り組んだが、一方で化学に対する3年のブランクは想像以上に大きく、無駄に遠回りしたと思った。しかしながら、着任してから3ヶ月が経った頃、ある夏の日に転機が訪れた。嘘みたいな話である。指導

していた学生が朝研究室にやってきて、唐突に「昨日の夜、僕の結晶が光っている夢を見ました」と言い出した。私が戻ってきた物質・生命工学専攻は「化学」「物理」「生物」の融合専攻で、毎年7月終わりの1週間、M1の学生が自分の専門外の研究室を訪問し、異分野の研究を実際に体験してくるというプログラムを行っていた。彼は無機の発光材料研究を行っている研究室に配属になり、前日までユーロピウム錯体の発光研究に触れていたのだ。早速、彼が他の目的で作っていたアントラセンの有機塩結晶に、2人で紫外線ランプを当ててみた。なんと鮮やかに、強烈に光ったのである！それも元のアントラセン以上に。今でこそ有機結晶でも光るといのは当たり前であるが、たった20年ほど前は「凝集体は光らない」というのが常識だった。最初に持たせて頂いた学生との出会いのおかげで、五里霧中だった私の研究の方向性がにわかになり、その後どっぷりと“有機結晶工学の沼”にはまった。

3. 有機結晶の凝集変換と光電特性制御

私は『有機固体の物性や機能は分子構造だけではなく、分子集合にも大きく依存している』このコンセプトに基づいて、有機結晶の研究を行ってきた。具体的には、「固相状態で分子を自由に配置し、物性や機能を制御すること」「単独の有機分子では成しえない、凝集状態ではじめて発揮される新しい機能を開拓すること」「固相状態における物性や機能とその分子集合の相関を明らかにし、物性や機能が発現する機序を体系化すること」を目的としてきた。

しかし一方で、1960年代最初の有機EL結晶として報告されたアントラセンの結晶構造は、ケンブリッジ結晶構造データベースに17種類登録されているが、すべて同じヘリングボーン構造であり、その光電物性はほとんど変化しない。すなわち、有機分子の分子集合を自由に操るどころか、その構造を変化させるのも困難であると言える。

上記のような目的に対し、私は研究対象である有機物質として、カルボン酸やスルホン酸、ホスホン酸のような有機酸化合物と、脂肪族アミンや複素環アミンのような塩基化合物から形成される『有機塩』を用いてきた

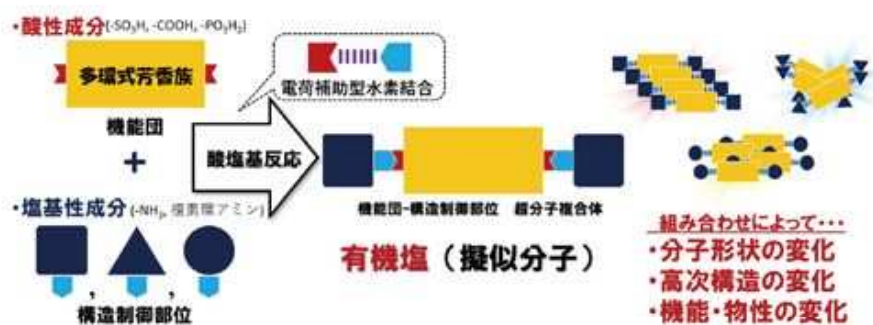


図1 有機塩を用いた機能性分子の凝集変換システム模式図

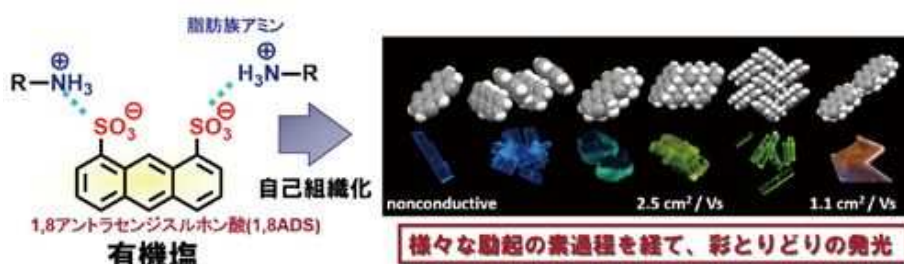


図2 1,8ADSの脂肪族アミン依存的凝集変換と光電特性

(図1)。有機塩は酸塩基反応により二成分を混ぜ合わせるだけで簡単に様々な物質を作成可能であり、その際どちらかの成分に機能性分子骨格を用いるだけで“光、電、磁”、様々な物性や機能を導入することができる。また他方を構造制御部位として取り替えることで、固相中で機能性分子骨格の分子集合を様々なに変化させることができる。

例えば研究のきっかけとなった1,8-アントラセンジスルホン酸(1,8-ADS)と脂肪族アミンの塩では、1,8-ADSを機能性部位とし、脂肪族アミンを構造制御部位として用いると、組み合わせたアミンのアルキル基の大きさや形、キラリティに従い、機能性部位であるアントラセンが様々な分子集合に凝集した(図2)。さらに、それらの分子集合に応じて異なる励起の素過程を経由し、青色から赤橙色までの大きな発光変化を示した。このような彩とりどりの光を放つ結晶も、メタノールなどの溶剤に溶かしバラバラにすれば、すべて単分子のアントラセン由来の青色発光となる。すなわち、それぞれの特異な物性は集合して初めてもたらされるのである。さらに発光特性だけではなく、電荷キャリアの移動度も大きく変化することが解った。

このような機能性分子骨格にはポリアセン系だけでなく、有機半導体材料として様々な応用が期待されているチエノアセン系の化合物も用いることができる。有機塩の特徴として特定の溶剤に可溶であり、難溶なチエノア

セン系の分子骨格も分子集合を制御しながらウェットプロセスで薄膜などに成型加工することが可能である。

4. 多孔質有機塩結晶の構築と応用

多孔質材料は分離、精製、貯蔵、触媒などの観点から古くから研究がなされてきた。一方でこの20年、有機分子を構成要素とする有機多孔質材料は、光電特性など一歩進んだ機能付与が期待され積極的に研究がなされている。これに対して私は多様な芳香族スルホン酸とトリフェニルメチルアミン(TPMA)から形成される嵩高い超分子クラスターに着目し、これを基本単位として多孔質構造の階層的な構造設計を行ってきた(図3上)。このよう

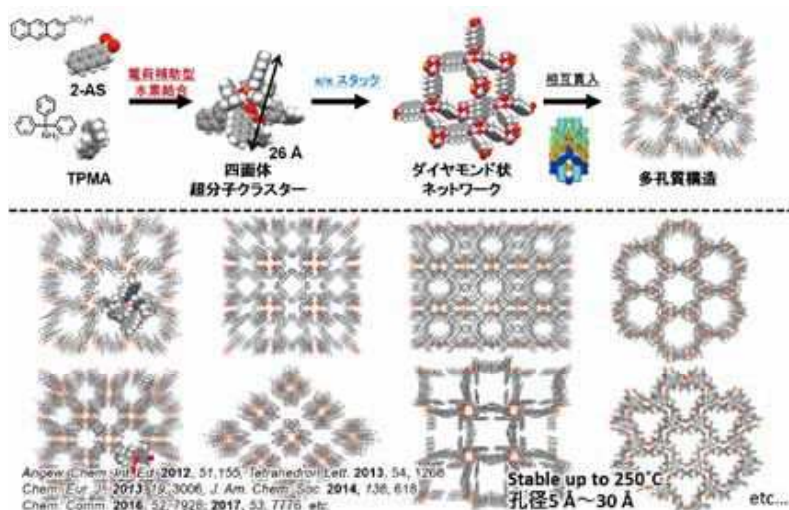


図3 階層的な多孔質有機塩(POS)の構築と多様な多孔質構造

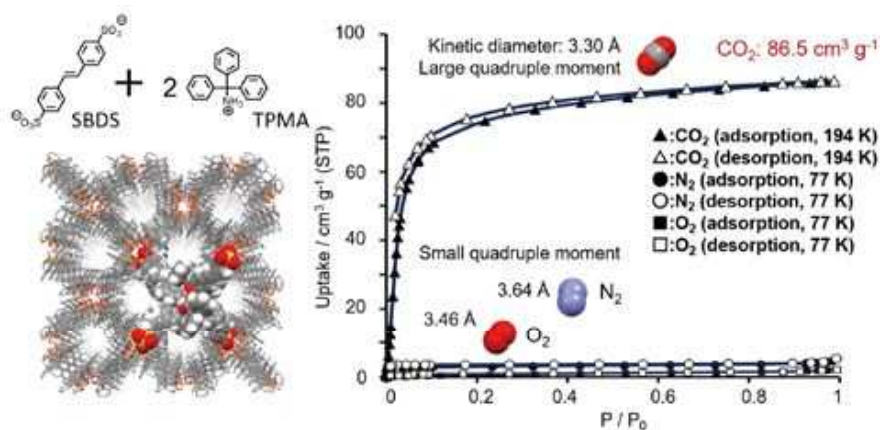


図4 SBDS多孔質有機塩の高選択的二氧化碳吸着

な指針に基づき様々な多環式芳香族スルホン酸を合成すると、設計したスルホン酸分子の大きさや形状、長さ、分子特性に応じて、多種多様な大きさ、形状、安定性、光電特性、界面特性を持った多孔質有機塩が得られ(図3下)、現在それらを①吸着・分離、②センシング・イメージング、③分子アライナー・分子プラットフォーム、④ナノリアクター・超分子触媒の研究へと展開している。

例えば図4に示すスルベンジスルホン酸 (ABDS) とTPMAから構成される多孔質材料では、空孔表面との相互作用、および分子ふるい効果によって、O₂やN₂に比べて極めて高選択的にCO₂を吸着分離できることが明らかになった。さらに、物質吸着に関する特性は空孔形状だけではなく、空孔内壁、すなわち固気界面での相互作用も重要な要素である。統計学的な研究から、一連の多孔質構造構築で重要な鍵となるTPMAのフェニル基が必ず空孔内部方向に配向することが明らかになった。これによりTPMAのフェニル基を化学修飾したり、他の複素環等に置換することで、多孔質構造の空孔内壁を自由に化学

修飾できるようになった。これらの多孔質構造に様々なガスを吸着させたところ、その空孔表面の化学構造に応じてガスの選択性や吸着量といった吸着特性に大きな差が生じることが解った。

また、前述の1,8-ADSとTPMAから作成される有機塩からは電荷補助型水素結合により巨大で極めて歪な超分子クラスターが形成された(図5上)。この特殊な超分子クラスターから階層的に形成される多孔質構造は、「大、小」「直鎖、環状」

「極性、非極性」「脂肪族、芳香族」様々な化合物を取り込むことができる。この高包接能は、歪な超分子クラスターが伸縮自在な極性・非極性、2種類の空孔を形成させるからである。さらに取り込んだ分子に応じてアントラセン間のπ-π相互作用が精緻に変化し、青色から赤橙色まで幅広く発光色調を変化させた(図5下)。また取り込んだ物質の重原子効果により、りん光も発生する。現在、これらの知見を利用し融合することで、無機ガス分子や揮発性有機分子(VOC)に対してppbオーダーでの高感度、高精度センシングシ材料の開発に成功している。

5. おわりに

これまで私が提案してきた『有機塩を用いた凝集変換と機能制御のアプローチ』は、固体材料の研究開発において非常に汎用性が高くかつ効果的であり、そこから創出される多彩な物性や機能はマテリアルサイエンスや環境・エネルギー分野だけでなく、センシング・イメージング材料、DDS材料としてライフサイエンス分野などへの波及効果も大きいと考えている。今にして思えば、このような学際的分野への応用では、遠回りした3年間の勉強が非常に役に立っている。

昨今、世界中の様々な場面においてトランスフォーメーションが求められる中、微力ながら学問領域や産学の垣根を超えて協力し合うことでパラダイムシフトを起こせるようなイノベーションへと発展させたいと願っている。

(応用精密化学 平成6年卒

8年前期 物質・生命 11年後期)

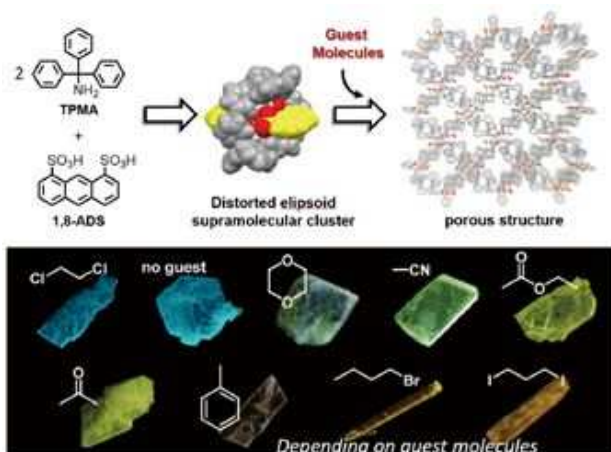


図5 高包接能な1,8ADS多孔質有機塩のゲスト依存的発光変換