

分子の積み木による機能性有機材料の開発



研究室紹介

Developments of Functional Organic Materials by Using Molecular Building Blocks

Key Words : Porous Material, Organic Salt, Charge-assisted Hydrogen Bond, Molecular Building Block

藤内 謙光*

はじめに

私が研究対象として取り組んでいるのは積み木である。とはいっても子供が遊ぶものではなく、分子レベルのナノの積み木である。これまで私は20年近く『有機固体の機能や物性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』というコンセプトに基づいて、機能性有機材料の研究を行ってきた。もちろん有機合成を蔑ろにするというわけではなく、十分に分子設計を行った上で、さらに分子を積み木のように自由に並べることによって有機材料の高性能化、高機能化を目指してきた。

その中で「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」を2本の大きな研究の柱としている。具体的に前者では、「多環式芳香族化合物の凝集変換と光電特性制御」、後者では、「有機多孔質材料の創成と機能化」に取り組んでいる。それらから得られた結果をもとに、最終的には「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」を学術的なゴールとしている。

本稿では自在にデザイン可能な有機多孔質材料の研究について述べる。

多孔質有機塩結晶の構築と応用

素焼物や活性炭などの多孔質材料は、有史以来、水の浄化や有害物質の除去などで使われてきた。さらに天然鉱物に由来をもつゼオライト系の多孔質材料は、古くからその合成方法も含め、分離、精製、貯蔵、触媒など多くの研究が行われており、無機系多孔質材料は色々な場面で実用化がなされている。

一方でこの20年余り、有機合成により多種多様な分子骨格を作れるようになったことで、有機分子を構成要素とする有機多孔質材料の研究が精力的になされている。有機分子は構造の自由度が高く、様々な大きさや形を持つ多孔質材料の開発や、分子骨格に光電特性などを持たせることでセンシングやイメージングなどの一歩進んだ機能付与が期待されている。

このような動向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1上)。スルホン酸4分子とアミン4分子が電荷補助型水素結合によりスルホン酸が四面体方向 (テトラヘドラル) に突き出した連結部位を形成する。この電荷補助型水素結合は静電的な相互作用も加わることで一般的な水素結合と比べ非常に強固な連結部位を与える。図1上に示すように直線状のスルホン酸を用いると、ダイヤモンドネットワークが形成され、それらが相互貫入することで多孔質有機塩 (Porous Organic Salt: POS) が構築される。このような基本指針に基づき目的に応じた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、さらには再結晶時に添加する鑄型分子に応じて、多種多様な大きさ、形状、安定性を持った多孔質有機塩が得られる (図1下)¹⁾⁻⁴⁾。



* Norimitsu TOHNAI

1971年12月生まれ
大阪大学 大学院工学研究科 物質・生命工学専攻博士後期課程 (1999年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 教授
博士 (工学)
専門/超分子化学・結晶工学・材料化学
TEL : 06-6879-7404
FAX : 06-6879-7404
E-mail : tohnai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

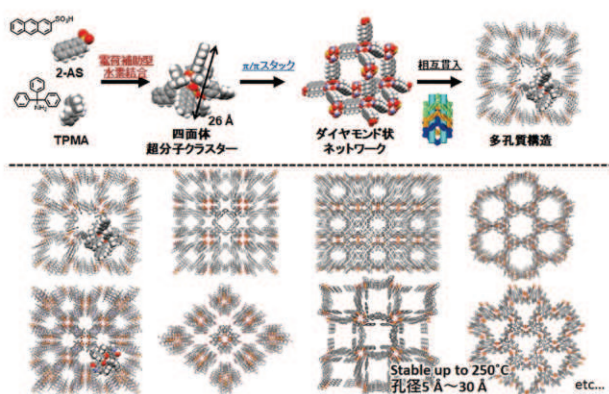


図1 階層的な多孔質有機塩 (POS) の構築と多様な多孔質構造

このように自己組織化による階層的なプロセスで作成した多孔質有機塩は (図2上)、これまでの非共有結合を連結部位として用いた有機多孔質材料と比べ、大きな空孔を形成することが可能で、空孔形状の設計が容易である。また目的に応じて構造の硬軟や安定性を制御することもでき、刺激応答性の多孔質材料を構築できる。さらにスルホン酸側、またはアミン側 (もしくは両方) に発光性や導電性、ラジカル特性などを付与することで、特異な機能を持った多孔性材料の開発が可能である。一方で多孔質有機塩は特定の高極性溶媒に可溶であることから、成型加工性や再利用性、再生性に優れている。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 (図2下)。

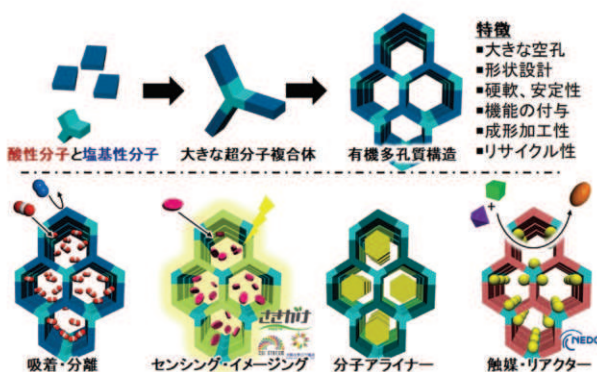


図2 多孔質有機塩の特徴と応用展開

多孔質構造の設計と選択的ガス吸着特性

図3に示すスチルベンジスルホン酸 (SBDS) と TPMA から構成される多孔質材料では、 O_2 や N_2 に比べて極めて高選択的に CO_2 を吸着分離できることが明らかになった (図3)⁵⁾。多孔質空孔の表面はフェニル基によって覆われており、 CO_2 との四重極子-四重極子相互作用によって引き付けられていることが解った。また、 CO_2 の動的半径は O_2 や N_2 に比べて小さく、多孔質構造がもつボトルネック構造による分子ふるい効果によってさらに CO_2 の選択性が大幅に向上していることが明らかになった。

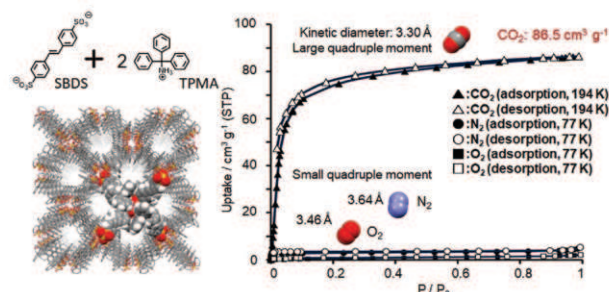


図3 SBDS 多孔質有機塩の高選択的二氧化碳吸着

さらに、物質吸着に関する特性は空孔形状だけではなく、空孔表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したりすることで、多孔質構造の空孔表面を自由に化学修飾できるようになった⁶⁾。

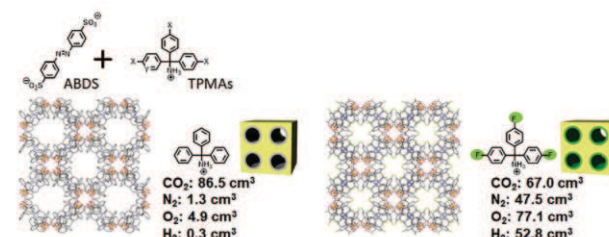


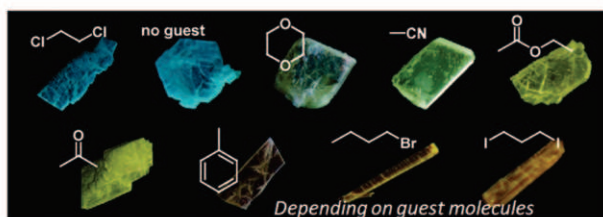
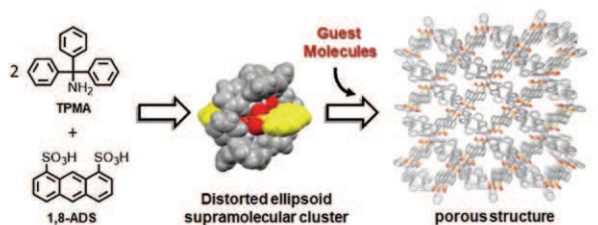
図4 多孔質有機塩の空孔表面修飾とガス吸着特性

例えば、TPMA のフェニル基にフッ素原子を段階的に置換していくとフッ素原子が空孔表面に露出するようになり、ガス吸着特性が大きく変化することが明らかになった (図4)。この結果は表面に露

出したフッ素原子とガス分子との直接的な相互作用変化のみならず、フッ素原子が置換されたフェニル基の電子構造が変化し、フェニル基とガス分子の相互作用変化にも影響を与えている。以上のように様々な置換基を設計・導入することによって自在にガス吸着特性を制御することが可能となる。

多孔質有機塩のゲスト応答的な発光特性変調

1,8-アントラセンジスルホン酸 (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歪なラグビーボール状の超分子クラスターが形成された (図5上)⁷⁾。この歪んだ超分子クラスターが連結され、真珠のネックレスのような1次元の超構造が形成される。この超分子ネックレスが束ねられるとき、クラスター間に多孔質構造が生じる。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」色々な化学物質を取り込むことができる。この高い物質取り込み能は、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。



極性・非極性、芳香族・脂肪族、大・小、直鎖・環状
多様な化学物質の取り込み、特異的に発光特性を変化させる

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

さらに取り込んだ分子の大きさや形状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)。また臭素やヨウ素をもつ物質を取り込んだ場合には、それらの重原子効果により、長波長領域にりん光も発生する。これらの発光特性は化学物質

の可逆的な物質の吸着・脱離挙動によっても変化し、広範囲なケモセンサーとしての応用に期待が持てる。

現在、これらの知見を融合することで、COやアンモニアなどの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、高精度センシング材料の開発に成功している⁸⁾。

多孔質有機塩のゲスト応答的な発光特性変調

フラーレンには構成する炭素原子の数によってC60、C70などのいくつかの種類が存在し、n型半導体になるなど、独自の特性や機能を持っている。またそれぞれ球体構造に近い分子であることから、フラーレンが3次元状に配置された面心立方格子の結晶構造を与える。一方でフラーレンをナノスケールで自由に配置した材料の開発は難しいものとなっている。

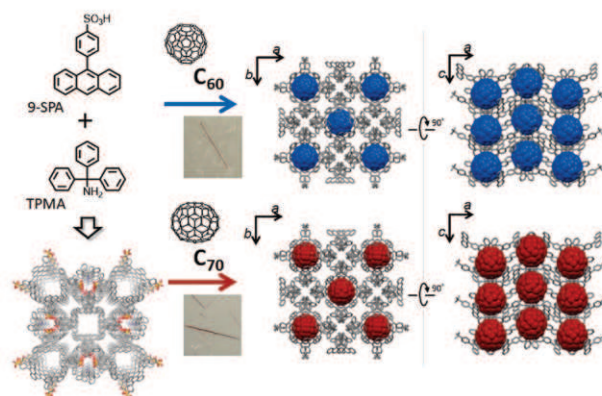


図6 多孔質有機塩によるフラーレンの1次元配置

我々が開発した多孔質有機塩の中には巨大な空孔を持つものもあり、空孔の3次元的配置も多様である。9-スルホフェニルアントラセン (9-SPA) と TPMA は直径が 10 Å 以上ある球状の空孔が1次元状に連なった多孔質構造を与える (図6)⁹⁾。9-SPA-TPMA 塩を結晶化させると、その多孔質空間にフラーレンが取り込まれた構造が得られる。それぞれ紫色、赤紫色の細長い1次元状の結晶を与え、フラーレンがその長軸方向に連結した構造となり、絶縁層で被覆されたフラーレン分子ナノワイヤを形成する。これらの結晶に紫外線を照射すると極めて高効率にアントラセンらからフラーレンへの光誘起電子移動が起こり、構造的な特性から電荷分離状態

が長寿命化することが解った。このように多孔質空間を鋳型とし、その中に機能性分子を閉じ込めることで、これまでにはないような構造やそれに付随する特性や機能を誘導することが可能である。

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、構造や機能をモジュール化した酸性成分と塩基性成分を混合することで次々と新しい物質を作り出すことができ、有機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る。今回紹介した有機多孔質材料の開発においては、「スルホン酸分子」・「アミン分子」・「鋳型分子」の掛け算により多種多様な物質が得られ、ハイスループットな物質探索が可能となる。そこから創出される多彩な物性や機能はCO₂の除去、エネルギーガスの貯蔵など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、生体分子のセンシング・イメージング材料やDDS材料としてライフサイエンスなどの異分野へも波及効果も大きいと考えられる。また集合構造と物性・機能が紐づいたデータセットを効率的に得られる本手法は、有機固体材料に対するマテリアルズ・インフォマティクス(MI)との相性も良く、今後AIを用いた材料開発にも貢献できるよう準備を進めていきたと考えている。

参考文献

- 1) A. Yamamoto, S. Uehara, T. Hamada, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4600-4606
- 2) A. Comotti, S. Bracco, A. Yamamoto, M. Beretta, T. Hirukawa, N. Tohnai, M. Miyata, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 618-621
- 3) H. Sei, K. Oka, H. Sotome, H. Miyasaka, N. Tohnai, *Small*, **2023**, 10.1002/sml.202301887.
- 4) A. Yamamoto, T. Hamada, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1709-1712
- 5) A. Yamamoto, T. Hirukawa, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1268-1273
- 6) T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202202597
- 7) T. Hinoue, M. Miyata, I. Hisaki, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 155-158
- 8) T. Hosokawa, S. Inazato, A. Yamamoto, N. Tohnai, *Mater. Lett.*, **2022**, *327*, 133054
- 9) T. Hasegawa, K. Ohkubo, I. Hisaki, M. Miyata, N. Tohnai, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 7928-7931

