

訪問日 2019年6月6日

金沢大学 理工学研究域廣瀬 大祐 特任助教

研究題名：ラセン高分子の協同効果を用いたテラーメイド型蛍光アニオンセンサー

研究室を訪問し(図1)、助成対象研究の独創性や研究に対する考え方などをお伺いしました。

ポリジフェニルアセチレンをアニオンセンサーとして使おうと考えた理由は何ですか

ポリジフェニルアセチレン(PDPA, 図2)の合成法が確立され始めたのは今から30年くらい前のことです。これまでこの分子は外部刺激を与えても色や光り方が変わるなどの変化は殆どなく、静的な材料だと考えられていましたが、最近になって色変化などの応答性を示すことを見つけました。一方で、アミド構造のプロトンがアニオンを分子認識することは知られています。そこで、PDPAの側鎖にアミド基を導入することによってアニオンに対して色や蛍光性が変化するセンサーとしての可能性があるのではないかと考えました。

更に、PDPAの側鎖上に導入するアミド基として、左手と右手の様に鏡写しの関係にある二つの異なる分子構造を高分子反応により導入すると(この様な分子を「キラル」分子といいます)が、この二つの割合が違くとアニオンに対する応答性が変化することを発見しました。つまり、アミド基の右手にあたる構造と左手にあたる構造の割合を変えることで、応答性を自由に調整可能な新しいアニオンセンサーができると考え、この研究に取り組み始めました。

研究題目に「協同効果」とありますが、これはどの様なことでしょうか

研究紹介文(訪問記の上部にリンク)の図に示した様に、この分子にアニオンが接すると隣合ったアミド基間の水素結合形成が阻害されます。これによって色や蛍光性が変化するわけですが、この結合の阻害による影響はアニオンが接したところだけではなく、ラセン高分子全体に波及していきます。綱引きのときにひとりが力尽きると、それを機に全員が一斉に崩れてしまう様なイメージです。この様にアニオンの影響によりラセン構造全体が協同して変化するため、この効果を「協同効果」と呼んでいます。この性質によって、アミド基の数よりも少ないアニオンでも蛍光性が大きく変化するセンサーとして働くわけです。

PDPAは「ラセン高分子」ということですが、「ラセン」であることによる特長は何ですか

PDPAの主鎖であるポリアセチレンの周囲は、ラセン構造を形成していると考えています。高分子のラセン構造には右巻きの部分と左巻きの部分があり通常は1:1の割合で生成しますが、重合後に作用させるアミンの構造が右手と左手構造かによってラセンの巻き方向を変化させることができます。更にPDPAの場合は、アミンを取り除いてもその構造変化が保持される性質があり、この現象があたかも変化した状態を情報として記憶している様なので「ラセンの記憶」と呼ばれています。

本研究では、【側鎖アミド基の右手と左手構造の割合】に加え、【主鎖ラセン構造の右巻きと左巻きの割合】もセンサーの性質を制御する因子として導入することによって、設計パラメータが2次元になり最

適値への探索の幅が非常に広がると考えています。

センサーとして色や蛍光を利用できる利点は何でしょう

色の変化は、何の機器を使わなくても人間が目で見ただけで認識できることが最大の利点です。更に最近では誰もがスマートフォンという高性能な画像記録機器を持っているので、センサー素子の撮影画像の組み合わせとネット上のデータベースとを照合することによって、人の目で見るとより非常に高精度なアニオンセンサーとして機能するようになることが期待されます。

また、アニオン濃度が薄くなっていくと色変化は人間の目では分かりにくくなりますが、蛍光はその千倍以上にまで薄めても検出できるため、蛍光を利用することで更に高感度なセンサーとして機能します。特にこの分子は、蛍光を利用するセンサーで比較的多く報告されている「TurnOFF 型（アニオンがあると蛍光が弱くなる）」ではなく、アニオンで蛍光が強くなる「TurnON 型」のセンシングができるのが利点です。

セルロース樹脂など異なる材料の研究もされていますが、どのような視点で取り組まれていますか

前に所属していた研究室は「バイオマス」の研究を主体とした研究室で、現在は「人工高分子」の研究室です。一方、私の研究の根幹にあるのは「有機化学」「合成化学」の研究経験です。材料の種類は異なっても、起こっている現象を最も細かい分子レベルの視点で捉える「有機化学」の考え方は幅広く適用可能であり、課題解決において研究室の他のメンバーとは違うアプローチから解決法を考える際に活かされているのではないかと思います。

研究の面白さ、醍醐味はどんなところに感じますか

私が研究に取り組むモチベーションは、分からないことの答えを「知りたい」と思うことです。そのために、仮説としての「問い」に対する答えを実証していく過程に、研究の面白さを感じます。一方、予想した答えとは違う結果が出てきたとき、それは自分が想像できなかった次の「問い」に出会えたことを意味するわけで、このような巡り合わせがあることは研究の醍醐味の一つだと言えます。

後記

まず、お邪魔した部屋の廊下に掛けてあった時計に目が魅かれました。数字の形と位置が反転している時計でした（図3）。さすが「キラル」な研究室です。

今回対象のご研究についてたつぷりと伺った後、論文リストの研究題目にあった「バガス（サトウキビの搾りカス）」の単語を機に、バイオマスやリサイクルに話が発展（脱線？）していきました。これらは、最近の廣瀬先生のご関心の範疇であるとのこと。また私も過去にそれらに関わっていた時期があったため、昨今のマイクロプラスチック問題や昔のバイオプラブームなどの話で、大変盛り上がりました。

また、材料研究に機械学習を取り入れていくお考えも非常に興味深く聞かせていただき、多方面へのご関心と広い視野で研究に取り組まれていることを感じました。「有機化学」をベースにしつつも、今後更に広い分野での研究を通じて、その成果が様々な応用に発展していくことと思います。ご活躍を期待しています。

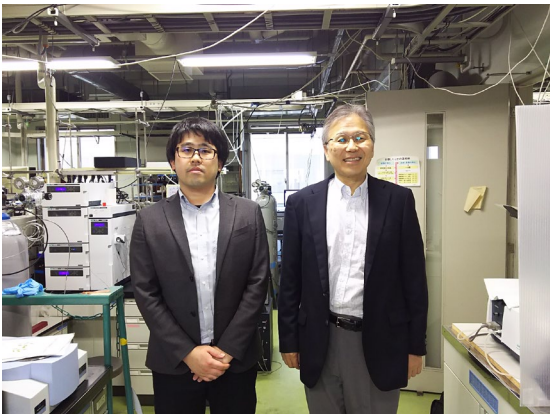


図1 左が廣瀬先生

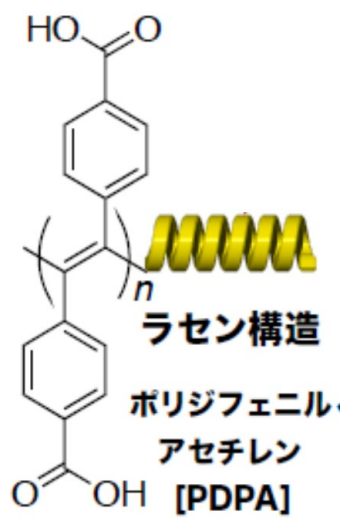


図2 PDPA



図3 キラル時計