

フルオラスケミストリーで 新しい反応法・新材料の開発を実現

フラスコに材料を入れ、攪拌したり蒸留したり……。有機合成反応の方法は、ベンゼン環の発見以来、ずっとこうしたスタイルだった。それに対して松原 浩さんは、視点の異なる合成方法を提案している。発端となったのは、フルオラス化合物の研究だった。新しい反応の形を模索するとともに、新しい材料の開発も指向し、リチウムイオン電池に代わりうる材料の開発も着々と進んでいる。

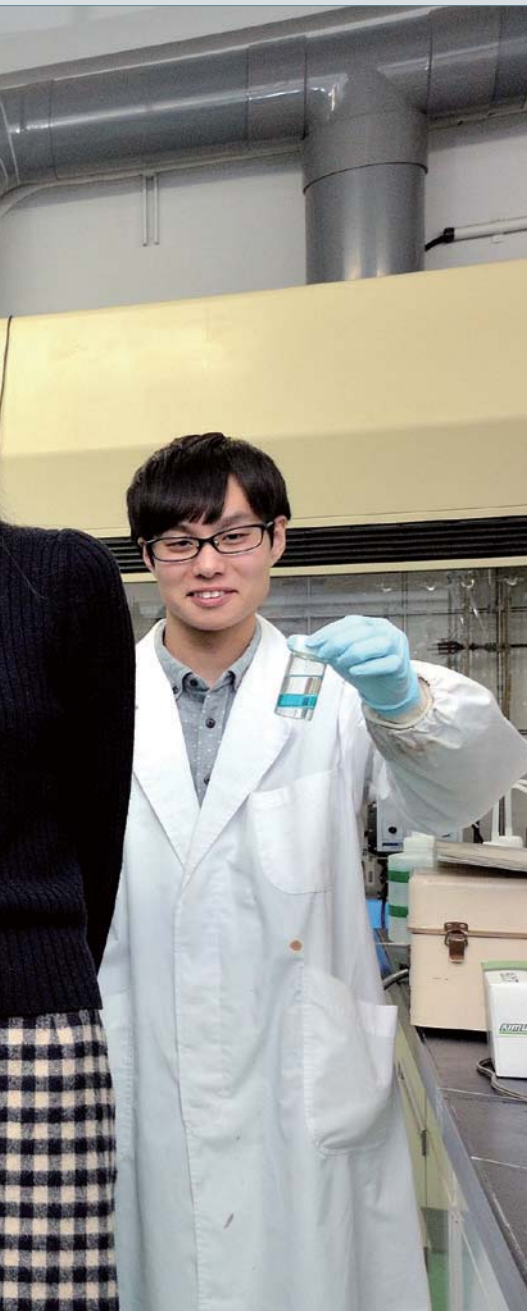
大阪府立大学

大学院 理学系研究科 教授

松原 浩 [まつばら・ひろし]

「第26回松籟科学技術振興財団研究助成 受賞」

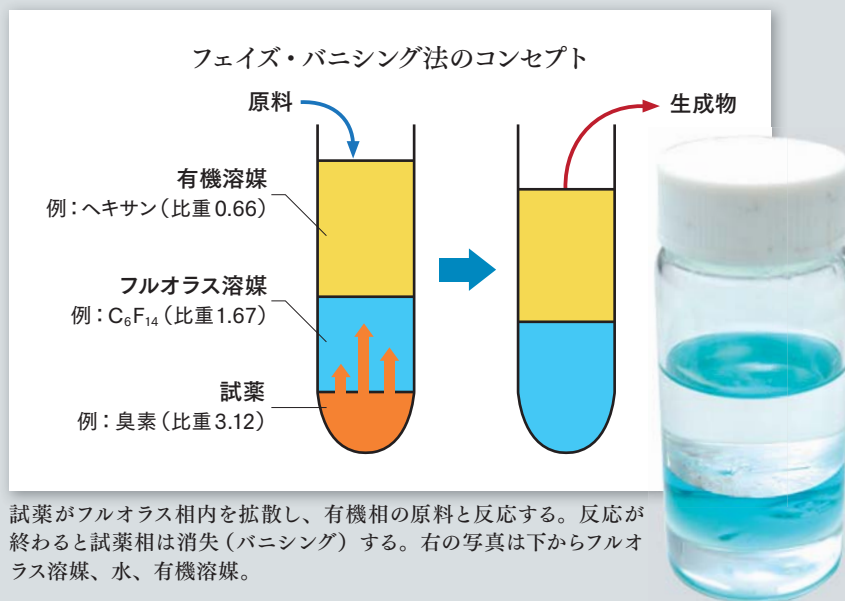
1963年、滋賀県生まれ。大阪大学理学部化学科卒。同大学院博士課程修了後（理学研究科有機化学専攻）、大阪府立大学総合科学部助手、同講師、大学院理学系研究科助教授、同准教授を経て2016年4月より現職。理学博士。京都・伏見の自宅から毎日約2時間かけて通勤している。学生からは「優しい先生」というのがもつばらの評判。趣味はハイキング、山登り。琵琶湖の周りの比良、鈴鹿を中心に登っているという。



試験管1本で合成をコントロール

——いきなり初歩的な質問で申し訳ありません。フルオラス化合物とは、何のことでしょうか。

高度にフッ素化された化合物が、フルオラス化合物です。フッ素がたくさんついている化合物のことですね。水にも有機溶媒にもほとんど溶けない性質を持っているのが大きな特徴です。テフロン加工されたフライパンは水も油もはじきますね。あ



これはフルオラス化合物を使っているからです。一方でフルオラス溶媒にはよく溶けます。この性質を利用するのがフルオラスケミストリーです。

フルオラス化合物の存在はかなり前から知られていましたが、まだ認知度は低く、化学の世界で有機合成にフルオラス化合物が使われるようになったのは1990年代の半ば以降からのことです。

——そのフルオラス化合物を使ってどういう研究をされているのですか。

2つの方向性があります。ひとつは、新しい反応の開発。もうひとつは、新しい材料の開発です。今はその両方の研究をしています。新しい反応の研究をしている方はたくさんいますが、私の場合は新しい反応の場というか、新しい反応の方法を探す研究です。そのひとつは、フルオラス化合物を使ったフェイズ・バニシング法（Phase-Vanishing Method）という方法です。これは、臭素のように比重がかなり大きい（重い）試薬と、ヘキサンのような比重が割と小さい（軽い）液体、それからフルオラス溶媒の3つを使います。

この3つを同じ容器の中に入れて

放置しておくと、フルオラス溶媒はヘキサンなどとほとんど混ざらないので3つの相に分離しますが、フルオラス相とヘキサンの界面で反応が起きて、臭素が反応した生成物が得られます。臭素が消費されて消えるのでバニシング（消える）という名前を付けたのですが、要は滴下ロートや温度制御装置などを必要とせず、拡散という物理現象を利用して反応をコントロールし、試験管1本で有機合成が達成できるわけです。

100年間変わらなかった有機合成法

——それが新しい反応の方法ということですか。

有機の合成反応は100年以上スタイルが変わっていません。ベンゼン環を最初に見つけたときの人たちと同じように今でもフラスコなどの容器に材料を入れ、攪拌したり蒸留したりするわけです。手作業の泥臭い方法です。

——有機合成反応は、いずれその新しい方法になっていくということですか。

いや、さすがにそこまではいかないでしょう。フルオラスケミストリーはまだ認知度が低いので、視点の違う合成の仕方を提案したということです。

この方法は光を遮断しておかないと副生成物ができてしまいます。そのため最初はアルミホイルを巻いたりしていましたが、あるとき逆転の発想で、光を当てたらどうなるかと考えて実験してみました。このときはヘキサンではなくイソオクタンを使うとともに真ん中のフルオラス相を倍にしたのですが、反応の生成物として臭素ではなく、臭化水素が反応したものが選択的にできました。

またフルオラスより比重の大きい水素化カルシウムや、カルシウムカーバイドといった固体を使った実験もしました。すると、水素化カルシウムのときは水素ガスが発生し、カルシウムカーバイドのときはアセチレンガスが発生しました。つまり、ガスボンベを使わず試験管1本でガス発生装置ができたというわけです。

二次電池に有望な材料も開発

—もうひとつの方向性である新しい材料の開発では、どういう研究をされているのでしょうか。

ベンゾキノンという化合物にフッ素のたくさんついたアルキル基を合成すると、フッ素は電子を引きつける性質があるので、ベンゾキノンは電子不足の状態になります。それに応じていろいろな性質が出てくるので、最初はそれを太陽電池の材料として生かそうと考えました。

しかし残念ながらこれはあまりいい結果が得られませんでした。ただ、相手から電子を奪う力の強い化合物はできていましたので、太陽電池材料以外の用途を考えてみました。研究の過程でこの化合物がケイ素と酸素の結合を選択的に切る機能があることも見つけていたので、今度は二次電池の材料に使えるかと考えました。

ちょうどそのとき、経済産業省の

戦略的基盤技術高度化支援事業の研究開発プロジェクトとして、二次電池のプロジェクトがあったので、そのヘッドとして私も参加しました。そのプロジェクトは約3年前に終了しましたが、一定の成果を上げ、二次電池については今も研究を継続しています。

—二次電池というと、リチウムイオン電池がよく知られていますね。

そうですね。ただリチウムイオン電池は正極にコバルトを使用しているため、資源や環境の問題が付きまといまいます。そこで正極に有機物を使えないかという発想で、ベンゾキノンを使った化合物で実際に二次電池をつくり、充放電できることを実験で確認しました。単位重量当たりの出力はリチウムイオン電池より大きいことも確認できています。フルオラス性を利用すると、材料の回収も容易にできます。

性能的に優れているので、将来、リチウムイオン電池にとって代わる可能性もあると思います。経済産業省のプロジェクトのときも、いくつかの会社が興味を示しました。「うまくいったら教えてね」という程度での話でしたが(笑)。ただ、いろいろうまくいかないこともあって。一番の課題は、有機物が電解液に溶けてしまうということです。

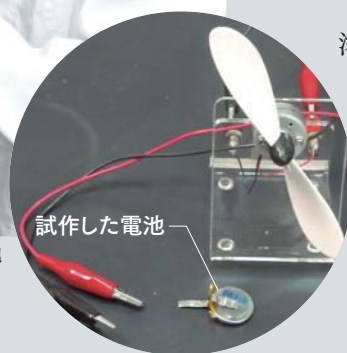
材料の回収が容易にできる

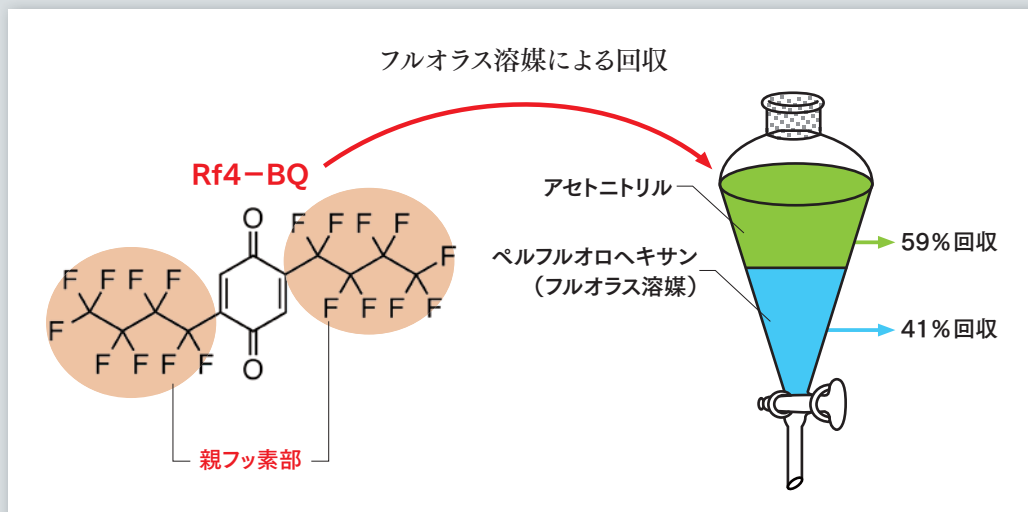
—それは防ぐことができないのですか。

できないわけではありません。溶けにくい材料でつくればいいのです。ただ、溶けにくい材料というのは合成もしづらいのです。有機物というのは溶液でつくるのが基本ですが、溶けないと精製が



フルオラス化合物を使った二次電池





親フッ素部（フルオラス置換基）を持つ化合物はフルオラス溶媒に溶ける。

できません。そこが難関で、この1か月くらい、この実験を任せている学生も「どうしよう」と悩んでいます。

精製できないということは分析もできないということで、分析できなくても電池はつくれますが、それでは再現性に問題がありますし、成分を聞かれて答えられないのではしょうがないですからね（苦笑）。電池はかつて日本のお家芸でしたが、今は韓国や中国に圧倒されています。だから何とかものにしたいと思っています。それにはもっとこの分野の研究者が多くなる必要がありますし、フルオラスの認知度を高めることも必要でしょう。

今、フルオラスの溶液を修飾して、そのもの自体に機能や選択性を持たせることができないか検討しているところです。フルオラスの修飾は簡単なことではありませんが、すでに研究は始めています。

——先ほどおっしゃった材料の回収が容易にできるとはどういうことですか。

フルオラス化合物は他の化合物と混ざらない性質があると最初にお話ししましたが、フルオラス化合物同士は仲がいいんです。だから反応が

終わった後にフルオラス化合物をフルオラス溶媒で洗うと、分離することができます。それを使って材料が回収できないか実験してみました。有機溶媒とフルオラス溶媒を混ぜて、つくった合成物をその中に入れたとき、どちらの溶媒にどれくらいの割合で行くか調べたのです。

そうすると、たとえばアセトニトリルの溶媒に私たちがつくったRf4-BQというフルオラス化合物を入れると、4割くらいがフルオラス溶媒の方に行きました。別のフルオラス化合物は7割くらいがフルオラス溶媒の方に行きました。1回で7割回収できるのであれば、同じことを5回くらい繰り返せばほぼ全量、回収できるようになります。

豪州留学で語学力を鍛える

——研究で行き詰まったときにはどう対処されますか。

常に行き詰っていますからね（笑）。同じことばかり考えないことでしょうか。反応の方法で行き詰ったら、電池のことを考えてみるとか、そういうことをして気分転換を図っています。

10年ほど前にオーストラリアの

メルボルン大学に留学して計算化学の勉強をしました。コンピュータを使って反応のメカニズムを探る学問ですが、今もその研究はしています。フルオラス化合物の研究が行き詰まったときに計算化学の仕事をする、新しい発想が出てくることもありますね。

——留学先にオーストラリアを選んだのはどう

してですか。

留学には2つの目的がありました。ひとつは最先端の学問を学ぶこと。当時、在籍していた研究室の先生から、メルボルン大学に計算化学のいい先生がいると教えていただきました。私自身、この反応はなぜ起きるのかというメカニズムに以前から興味があったのです。

もうひとつの目的は語学の勉強です。アメリカの大学だと、米国以外の国からの留学生が多いので、ネイティブな英語を身に付けるにはふさわしくないと考えていました。その点、メルボルン大学で入った研究室には15人くらいの学生がいて、そのうち13人がオーストラリアの学生でした。ただ、ネイティブなので話すスピードがすごく速いうえに、オーストラリア訛りがきついで、最初のうちは何を言っているのかほとんど理解不能でした。「today」を「トダイ」と発音していましたからね（笑）。

でも、オーストラリアは日本とほとんど時差がないので、留学中も日本とメールや電話のやり取りをするのがとても楽でした。その点でもオーストラリアを選んだのは正解だったと思いますね。