

シンプルなものにこそ力がある -ありふれた分子へのひと工夫が可能にする化学技術-

東京工業大学科学技術創成研究院 化学生命科学研究所

福島 孝典

1. はじめに

現在、発表者は文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究「 π 造形科学」というプロジェクトに携わっている。このプロジェクトの活動状況については、領域ウェブサイト (<http://pi-figuration.jp>) や月刊「現代化学」(東京化学同人) 等で発信しているので、興味のある方はご覧頂きたい。この領域研究を企画立案するにあたり、参画メンバーで打ち合わせを重ねているなかで、皆の共感を呼んだ概念は、「歴史を築いた分子はシンプルで美しい」ということであった。実際、各分野で「これぞ」と言われる分子を列挙してみると(例えば、化学と工業 2012年2月号 特集「美しい形の分子」)、どれもシンプルで均整のとれた構造をしている。ただし、「美しさ」は主観によるところが大きいため、特に「シンプルさ」を大事にする設計概念に基づいて、新分子合成、新反応開拓、新機能探求をしてみてもどうか、ということになった。そこで、プロジェクトの課題として、彫刻などの芸術や建築物の表現に用いられる「造形」という、通常、化学の分野でほとんど馴染みのない言葉が選ばれた。とはいえ、世界中で莫大な数の研究者がしのぎを削っているなか、新規性が強く求められる学術研究において、シンプルさを追求してテーマを設定することは実際には挑戦的である。しかし幸いにも我々のグループでは、計画的研究の結果であったり、偶然の発見によるものであったりするが、構造単純なありふれた分子でも、一工夫加えることで、前例のない特性や機能をいくつか見出すことができている。本講演では、ある特定の研究を掘り下げた内容よりむしろ、シンプルさを特徴とする分子系の創製に関する我々の取り組みを例として紹介し、多少大袈裟ではあるが「シンプルなものにこそ力がある」という思いを共有したいと考えている。

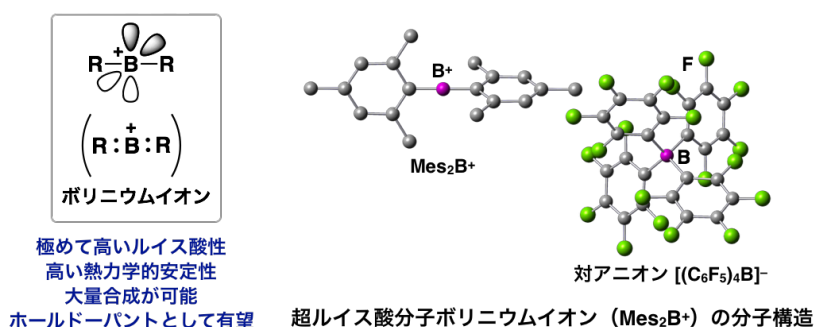
2. 新しいホウ素化学種の創製およびホウ素が関与する新反応開発

ホウ素化合物の構造特性や反応性は、その電子欠損性とホウ素の小さい電気陰性度に特徴づけられる。我々は、可能な限りシンプルな分子構造を追求しつつ、ホウ素の特性を最大限に活用することにより、新たな反応活性種の創製と物質変換反応の開発に取り組んでいる。

(1) 二本の結合しか持たないホウ素化学種

ホウ素が結合の手を二本しかもたない2配位ホウ素カチオン「ポリニウムイオン」は、ホウ素が価電子を4つしかもたない、超ルイス酸ともいえる異常な電子欠損種である。我々は、独自の分子・反応設計戦略により、これまで安定には存在しえないと考えられてきた、ホウ素上に芳香環のみが置換したポリニウムイオン (Mes_2B^+ , 右図) の単離に世界で初めて成功し、その大量合成法を確立した¹。 Mes_2B^+ は高い熱安定性を示す一方、 CO_2 の安定な $\text{C}=\text{O}$ 二重結合を室温で切断するほどに高い反応性を示す。この知見をもとに、 Mes_2B^+ による種々の新しい小分子活性化反応も見出し

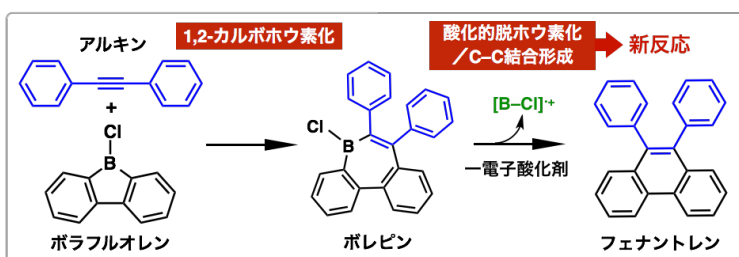
ている²。さらに Mes_2B^+ は、著しく高いルイス酸性とともに、強力な電子受容性を有する。この性質に注目し、カーボンナノチューブなどのナノカーボン類に対するホールドーピングを試みた。その結果、 Mes_2B^+ はクリーンかつ強力なホールドーパントとして機能し、 Mes_2B^+ によりホールドーピングされたナノカーボンは、導電性と分散性が著しく増大するとともに、硝酸を用いた既存のホールドーピング手法では実現できないほどの高い大気安定性を示すことを見出した³。これは、ナノカーボン類の実応用上の大きな課題である「高分散性・高電導性・環境安定性」を、同時に実現するための重要な糸口となると考えられる。これは、基礎科学的側面の強い典型元素化学から生まれる物質や反応が、物質科学にも応用展開が可能であることを示す良い例と思われる。



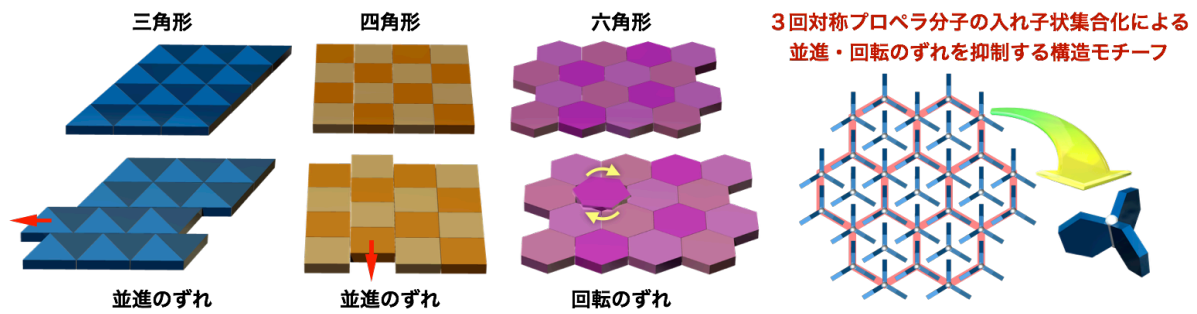
(2) シンプルなホウ素化合物を用いた π 共役化合物のワンポット合成

最近我々は、典型元素であるホウ素が遷移金属のように振る舞い、連続的な炭素-炭素結合形成反応を無触媒で引き起こす新反応を見出した⁴。具体的には、(1) シンプルな構造を有するボラフルオレン誘導体による、温和な条件下、無触媒で進行するアセチレン誘導体の 1,2-カルボホウ素化反応、および (2) 酸化的脱ホウ素化/炭素-炭素結合形成反応の 2 段階からなる。この反応は官能基許容性および基質適用性に優れ、 π 電子系化合物の合成上極めて有用である。一方、2 段階目の反応は、形式的に高エネルギーな低配位ホウ素カチオン種 ($[\text{B}-\text{Cl}]^+$) の脱離を伴う、常識では説明困難なプロセスを経ており、現在そのメカニズムの解明を進めている。

ホウ素が媒介する連続的な炭素-炭素結合形成反応

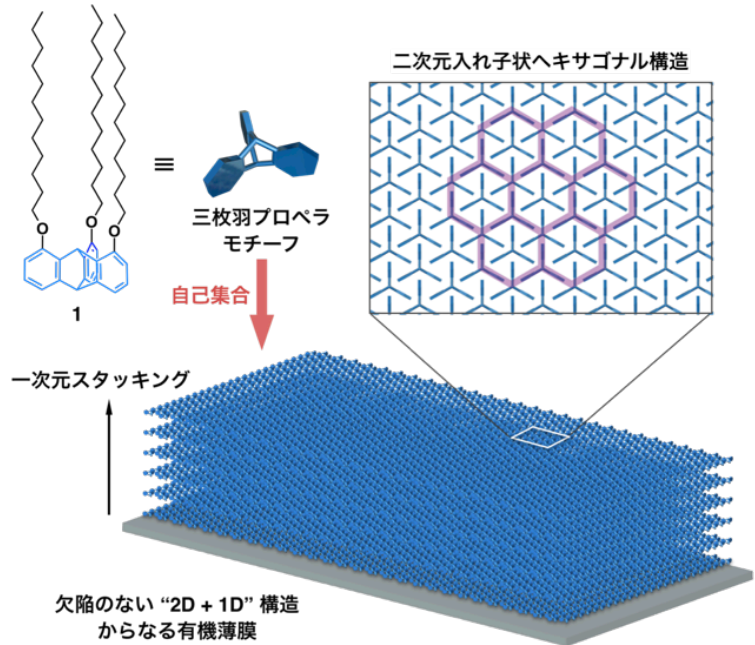


この反応により得られる種々の π 電子系化合物は、他の手法では合成が困難な、特徴ある拡張・湾曲構造を有しており、有機エレクトロニクス材料として有望である。ごく最近、この芳香環化反応を直線状 π 共役ポリマーであるポリ(フェニレンエチニレン) に適用し、ミクロ多孔構造をもつジグザグ π 共役ポリマーをワンポットで合成することにも成功している⁵。なお、本成果をもとに、この反応に用いるホウ素化合物 9-クロロ-9-ボラフルオレンが有機合成試薬として市販されている (東京化成: 製品コード C3421)。



き詰めるには、このような構造モチーフが最適である。

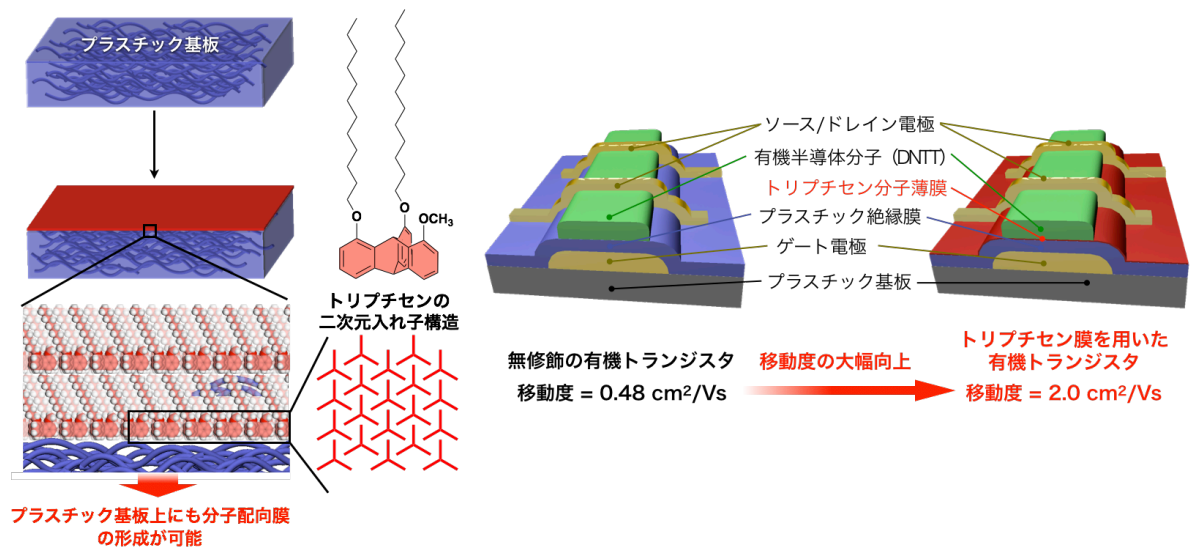
実際に長鎖アルキル基を位置特異的に導入した三脚型トリプチセン誘導体 (**1**, 右図) により、この構造モチーフの具現化を試みたところ、この分子は、二次元の入れ子状ヘキサゴナルパッキングによるレイヤーが一次元に積層した「2D+1D」構造へと自己集合化し、さらに予想を超え、センチメートルスケールの大面積で単結晶のような構造規則性をもつ薄膜が得られることを見出した⁶。



(2) 高度な配向性を有するトリプチセン薄膜の応用

三脚型トリプチセン誘導体を用いた薄膜構築のアプローチは応用性が高く、例えば、有機機能団の二次元集積化のための超分子足場構築⁷、ダイポールを付与した三脚型トリプチセン誘導体による VO₂ 薄膜の金属-絶縁体相転移温度の制御⁸、および有機薄膜太陽電池の高性能化⁹など実現している。

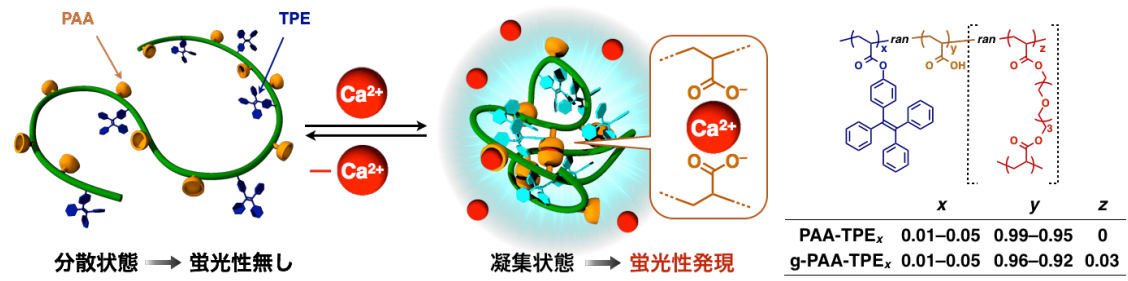
より興味深い展開として、高分子基板上における配向膜形成がある。金属や酸化物基板の表面修飾には、表面の原子と化学結合を形成する官能基を長鎖アルキル基末端に導入した分子を用いて、自己組織化単分子膜 (SAM) を形成するアプローチが確立している。一方、高分子基板の表面にはそのような特定の化学結合を選択的に形成するための SAM 膜のような配向膜を構築することは困難である。しかし、三脚型トリプチセン誘導体の薄膜形成は、基板表面との相互作用ではなく、分子自身が二次元集合化する能力に基づくため、高分子基板上でも高度に配向した薄膜の作製が可能となる。こうして得られるトリプチセン配向膜の一つの応用例として、絶縁膜として高分子を用いた有機トランジスタにおいて、トリプチセン配向膜を介して有機半導体層を形成すると、デバイスの性能が向上することに成功している¹⁰。これに限らず、構成分子のトリプチセンには種々の官能基を導入できるため、無機、有機を問わず、様々な種類の固体表面を合目的的に修飾するための基盤分子となることが期待できる。



我々はごく最近、偶然にも、古くからよく知られている分子にシンプルな化学修飾を施したところ、単結晶様の構造規則性と流動性を併せ持つ巨視的液滴を自発的に形成する特異な集合化現象を新たに見出している。構成分子はトリプチセンとは大きく異なるが、その系でも「2D+1D」構造の形成が鍵となっており、この構造パターンが超長距離秩序を実現するための有望なモチーフであることが示唆される。

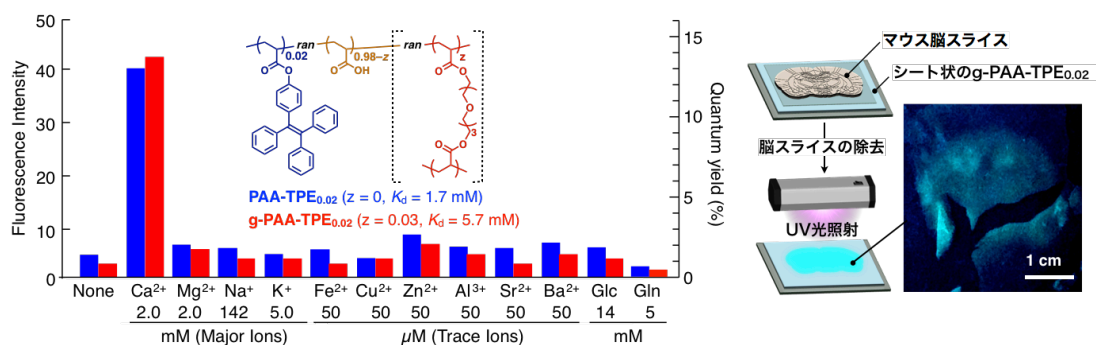
4. ありふれたポリアクリル酸を基盤とした新しい固体カルシウムセンサー

mM オーダーという高濃度で存在する細胞外 Ca²⁺イオンは、神経系におけるファーストメッセンジャーであることが最近明らかとなった。高濃度のバックグラウンドで微小な Ca²⁺濃度変化をとらえることができる mM オーダーの解離定数 (K_d) を有し、細胞外領域でも拡散しない固体状の蛍光 Ca²⁺センサーが開発できれば、細胞外 Ca²⁺濃度変化の検出、ひいては臓器レベルでカルシウムイオンのダイナミクスを捉えるための新たな手法を提供し得る。我々は、このような特性を備えた固体 Ca²⁺センサー開発へ向けた基盤分子として、ありふれた汎用高分子であるポリアクリル酸 (PAA) に注目した。PAA は、mM 濃度の Ca²⁺の存在下で高分子鎖凝集を起こすことが古くから知られている。また、PAA は架橋による不溶化も可能である。もし、PAA の高分子鎖凝集を蛍光で可視化することができれば、mM オーダーの K_d を有する蛍光 Ca²⁺センサーとして機能するのではないかと考えた。



そこで、凝集状態で蛍光性を発現する凝集誘起発光色素 (テトラフェニルエテン: TPE) を数 mol% (x=1-5 mol%) 程度 PAA の側鎖に導入したコポリマー (PAA-TPE_x) および溶媒不溶のゲル (g-PAA-TPE_x) を合成し、Ca²⁺のセンシング能を評価した。そ

の結果、これらは水中で mM オーダーの K_d をもつ蛍光センサーとして機能し、さらに Ca^{2+} に対する選択性は、生体内に存在するイオン種、アミノ酸、糖の存在下でも損なわれないことを見出した¹¹。さらに、g-PAA-TPE_{0.02} においては、mM オーダーのバックグラウンド濃度で Ca^{2+} 濃度の微小な変化 (1.1 mM と 1.3 mM) を可逆的な蛍光強度変化として検出可能であり、生体試料の細胞外 Ca^{2+} イメージングも可能であった^{11a}。弱点として、タンパク質がセンシング機能を阻害するという問題が残されているが、現在その解決に向け、高分子鎖のトポロジーの観点から、新しい PAA-TPE 誘導体の設計に取り組んでいる。



参考文献

- Shoji, Y.; Tanaka, N.; Mikami, K.; Uchiyama, M.; Fukushima, T. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 498.
- (a) Shoji, Y.; Tanaka, N.; Hashizume, D.; Fukushima, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13342. (b) Tanaka, N.; Shoji, Y.; Hashizume, D.; Sugimoto, M.; Fukushima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5312.
- (a) Funahashi, K.; Tanaka, N.; Shoji, Y.; Imazu, N.; Nakayama, K.; Kanahashi, K.; Shirae, H.; Noda, S.; Ohta, H.; Fukushima, T.; Takenobu, T. *Appl. Phys. Express* **2017**, *10*, 035101. (b) Matsuoka, H.; Kanahashi, K.; Tanaka, N.; Shoji, Y.; Li, L.-J.; Pu, J.; Ito, H.; Fukushima, T.; Takenobu, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, *57*, 02CB15.
- Shoji, Y.; Tanaka, N.; Muranaka, S.; Shigeno, N.; Sugiyama, H.; Takenouchi, K.; Hajjaj F.; Fukushima, T. *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12704.
- Shoji, Y.; Hwang, M.; Sugiyama, H.; Ishiwari, F.; Takenouchi, K.; Osuga, R.; Kondo, J. N.; Fujikawa, S.; Fukushima, T. *Mater. Chem. Front.* **2018**, in press (DOI: 10.1039/C7QM00582B).
- Seiki, N.; Shoji, Y.; Kajitani, T.; Ishiwari, F.; Kosaka, A.; Hikima, T.; Takata, M.; Someya, T.; Fukushima, T. *Science* **2015**, *348*, 1122.
- (a) Leung, F. K.-C.; Ishiwari, F.; Kajitani, T.; Shoji, Y.; Hikima, T.; Takata, M.; Saeki, A.; Seki, S.; Yamada, Y. M. A.; Fukushima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11727. (b) 総説として Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Fukushima, T. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2028.
- Shioya, H.; Shoji, Y.; Seiki, N.; Nakano, M.; Fukushima, T.; Iwasa, Y. *Appl. Phys. Express* **2015**, *8*, 121101.
- Kumano, M.; Ide, M.; Seiki, N.; Shoji, Y.; Fukushima, T.; Saeki, A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18490.
- Yokota, T.; Kajitani, T.; Shidachi, R.; Tokuhara, T.; Kaltenbrunner, M.; Shoji, Y.; Ishiwari, F.; Sekitani, T.; Fukushima, T.; Someya, T. *Nature Nanotech.* **2018**, *13*, 139.
- (a) Ishiwari, F.; Hasebe, H.; Matsumura, S.; Hajjaj, F.; Horii-Hayashi, N.; Nishi, M.; Someya, T.; Fukushima, T. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24275. (b) K. Morishima, K.; Ishiwari, F.; Matsumura, S.; Fukushima, T.; Shibayama M. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5940.