構造有機化学から物質造形科学へ -ありふれた分子へのひと工夫がもたらす新現象-

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

昨年度末、発表者が領域代表を務めた新学術領域研究「π造形科学」という科研費 のプロジェクトが5年間の研究期間を終了した。このプロジェクトを企画立案する にあたり、参画研究者と打ち合わせを重ねているなかで、多くの共感を呼んだ視点 は、「歴史を築いた分子は、対称性が高くシンプルで美しい」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。とはいえ、「美しさ」は各人の主観によるところが大きいため、「シンプルさ をより強調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 てはどうか?」ということになった。議論の末、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 使われない言葉が選ばれた。その一方で、世界中の研究者が新規性を求めてしのぎ を削っているなか、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 であった。しかし幸いにも我々のグループでは、計画的な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、構造がシンプルでありふれた分子でも、一 工夫加えることで、前例のない機能や新現象の発現をいくつか見出すことができた。 本講演では、シンプルさを特徴とする分子系に着目した分子と分子集合体の「造形」 に関する我々の取り組みを紹介し、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. シンプルなホウ素化合物によるπ共役分子の造形

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、新たな物質変換反応の開発に取り組んでい る¹⁻³。その研究過程で偶然にも、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^{4a}。具 体的にこの反応は、(i)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(ii) 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⁴。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 ([B-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、今なお完全なメカニズムの解明には至っていないが理論化学の助けも借りて、検討を進めている⁵。

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 6。



ホウ素が媒介する連続的炭素–炭素結合形成反応で得られるπ電子系化合物の例

3. 超長距離秩序を有する分子集合体の構築

分子自己集合を利用した物質創製の分野はこの十数年で大きく発展し、ナノスケ ールで精緻な構造をもつ分子集合体を合理的にデザインできるようになってきた。 一般に、熱力学的支配のもとで進行する分子の自己集合化は多数の平衡状態を経由 して進行する。したがって、例えば速度論的な構造が形成されても、集合過程でそれ らは修正され、結果として自由エネルギー最小の構造が得られる。そのため、溶液中 で成長する有機単結晶や、ナノファイバー・ナノチューブなどの柔らかい分子集合 体など、独立した構造形態をもつ物質の合成には有力な手法である。一方、液晶や有 機薄膜などのバルク状態を見ると、ほぼ全ての場合において、微視的(ナノメートル オーダー)には熱力学的支配のもとで高い構造秩序が形成されていても、巨視的(ミ リメートルオーダー)にはミクロドメインの集合体として存在する。この状況は多 くの実応用にとって好ましくない。有機分子の幾何学構造と性質(電子的、光学的性 質など)は本質的に異方的である。ゆえに、分子本来の性質を最大限に活かすための 理想的な姿は、ミクロドメインがランダムに集まった状態ではなく、構造秩序が物 質全体に均一に発達したシングルドメインの状態であると考えられる。しかし、大 面積でシングルドメイン化した柔らかい分子集合体を作製することは極めて困難で あり、事実ほとんど例は知られていない。このような背景のもと、最近我々は、超長 距離構造秩序を有する分子集合体の合理的な設計を見いだし、得られる物質の応用 について検討している。

(1) ありふれた剛直分子を基盤とする超長距離秩序を実現する構造モチーフ

薄膜は多様な材料・素子の基本構造であり、高い構造秩序性を大面積の薄膜で実 現すれば、分子性材料の応用が飛躍的に高まる。このような観点から、高秩序構造の 形成を可能にする分子集合体の構造モチーフとして、三枚羽プロペラ構造の相互貫 入による二次元の入れ子状へキサゴナルパッキングを考えた。発想はシンプルであ る。図に示すように、多角形を並進や回転のずれを生じないように二次元平面に敷 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、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、 二次元の入れ子状へキサゴナルパッキ 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 いだした ⁷。



(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⁸、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⁹、および有 機薄膜太陽電池の高性能化¹⁰などを実現している。

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¹¹。



(3) 高度な配向性を有するトリプチセン単分子膜の創製

上記の例に限らず、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。例えば金属、無機固体表面を、有機分子を用いて分子配向 を完全に制御しつつ高密度で修飾することは未だ挑戦的な課題である。最近、固体 表面に結合可能な官能基を三つ有する「分子三脚」が、導入した機能団と基板との距 離や角度を厳密に制御して固定化するための足場として注目されている。しかし、 これまで開発されてきた自由回転可能な骨格をもつ分子三脚では期待通りの吸着様 式を実現することは容易ではなかった。固体表面修飾を実現する分子として、コン フォメーションによらず硫黄原子が常に同一平面上に位置する 1,8,13-位にチオール 含有置換基を導入した三脚型トリプチセン誘導体は魅力的である。そこで、2 種類の チオール置換三脚型トリプチセンを合成し、それらの Au(111)表面への吸着挙動につ いて、理論計算、STM、X線光電子分光法、X 線吸収端微細構造分光法などによって 多角的かつ詳細に調査した。その結果、特にメチレンを介してチオールを導入した 誘導体は、ベンゼン環が基板表面に対してほぼ完全な垂直配向して三つのチオール



が金表面に吸着し、かつ高密度の SAM を与えることを見いだした¹²。この系は、 様々な機能団を用いた固体表面に修飾のための足場やダイポール誘起などに理想的 な SAM 分子として、さらなる応用展開が期待できる。

(4) 高次構造を有するソフトマターにおける異常な相、構造化、動的挙動の発見

我々はごく最近、偶然にも、ディスコティック液晶のメソゲンとしてありふれた トリフェニレンにキラルなエステル側鎖を導入した誘導体が、単結晶様の構造規則 性と流動性を併せ持つ巨視的液滴へと、自発的に集合化する驚くべき現象を発見し た¹³。さらに、固体基板上で作製した液滴を垂らすと、構造秩序を崩すことなく一方 向に回転流動しながら流れ落ちる現象も見出した。この不思議な液滴の挙動につい て構造特性やレオロジーの観点から詳細に検討し、キラリティーと分子集団運動の 関係性を初めて明らかにすることに成功した。また、この物質は固体と液体の性質 を同等に有する極めてめずらしい性質を有し、このことが特異な自己集合挙動に寄 与していることを示した。この物質の特異な振る舞いは、結晶、液体、液晶、柔粘性 結晶といった既存の概念で説明することが難しく、新たな物質相の存在を予感させ る。なお、構成分子であるトリフェニレンは、トリプチセンとは大きく異なる構造を 有しているが、単結晶様液滴中にも「2D+1D」構造が形成されており、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。



同じくトリフェニレンへキサカルボン酸エステルから誘導される液晶系において、 分子集合体に対する新しい磁場効果を見いだしている。過去に我々は、イミダゾリ ウムイオン部位を側鎖末端に有するトリフェニレン液晶が、広い温度範囲でキュー ビック相を発現することを報告している¹⁴。展開研究として、ある目的から類似の 側鎖を有するエステル置換トリフェニレンとランタンイオンとの複合体を作製し、 その相転移挙動と分子集合構造を検討したところ、複合化する前に観測されたキュ ービック相が、ランタンイオンの添加量の増加に伴い、オルソロンビック相、そして ヘキサゴナルカラムナー相へと変化した。興味深いことに、オルソロンビック相を 形成する複合体に強磁場を印加しながら加熱冷却すると、相図が書き換わるという 新現象を発見した¹⁵。異方的な構造形態を持つ分子集合体に磁場を加えると、巨視 的な配向が誘起されることは良く知られているが、微視的な集合構造は変わらない というのが従来の常識であった。今回の発見はこの常識を覆すものと考えている。

4. おわりに

今回述べた分子系は教科書レベルのありふれたものであり、これまでに多様な誘 導体が合成されてきた。しかし、ボラフルオレンの反応性が調べられた例はなく、三 つの官能基が同じ面に置換したトリプチセン、そしてエステル基が置換したトリフ エニレンも実は未開拓の分子であった。まさに「灯台もと暗し」である。シンプルな 発想と少しの工夫で新たな発見をもたらす分子は、身のまわりまだまだあふれてい るはずである。学生の皆さん、分子に隠された力を発掘してみませんか?

参考文献

- 1. 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.
- (a) Shoji, Y.; Tanaka, N.; Muranaka, S.; Shigeno, N.; Sugiyama, H.; Takenouchi, K.; Hajjaj F.; Fukushima, T. *Nature Commun.* 2016, *7*, 12704. (b) Y. Shimizu, Y. Shoji, D. Hashizume, Y. Nagata, T. Fukushima, *Chem. Commun.* 2018, *54*, 12314.
- (a) Y. Shoji, N. Shigeno, K. Takenouchi, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 13223. (b) C. Ozen, Y. Shoji, T. Fukushima, S. Maeda, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 1941.
- 6. Shoji, Y.; Hwang, M.; Sugiyama, H.; Ishiwari, F.; Takenouchi, K.; Osuga, R.; Kondo, J. N.; Fujikawa, S.; Fukushima, T. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 807.
- 7. Seiki, N.; Shoji, Y.; Kajitani, T.; Ishiwari, F.; Kosaka, A.; Hikima, T.; Takata, M.; Someya, T.; Fukushima T. *Science* **2015**, *348*, 1122.
- 8. (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.
- 9. 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.
- 11. 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) T. Tada, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima, J. Phys. Chem. C 2019, 123, 4401. (b)
 F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada,
 M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, J. Am. Chem. Soc. 2019, in presss.
- T. Kajitani, K. Motokawa, A. Kosaka, Y. Shoji, R. Haruki, D. Hashizume, T. Hikima, M. Takata, K. Yazawa, K. Morishima, M. Shibayama, T. Fukushima, *Nature Mater.* 2019, 18, 266.
- 14. Md. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17722.
- 15. F. Hajjaj, T. Kajitani, H. Ohsumi, Y. Tanaka, K. Kato, M. Takata, H. Kitazawa, T.-h. Arima, T. Aida, T. Fukushima, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 4431.