



# CONDENSED CONJUGATION

## NEWS Vol.03

### 高密度共役状態を設計する

忍久保 洋 (名古屋大学, A01班長)

畠山 琢次 (関西学院大学)

前田 大光 (立命館大学)



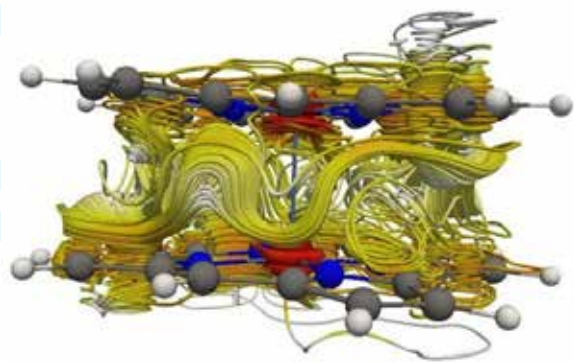
忍久保 洋博士 畠山 琢次博士 前田 大光博士

——この領域に参画することになった経緯を教えてください。

**忍久保** 成功裏に終わった新学術領域研究「 $\pi$ 造形科学」の後継となる研究領域を立ち上げるということになり、関さんが領域代表になられました。関さんから、「忍久保さん、入ってよ」とお誘いがあり、私も関さんの「高密度共役」の考えに強く共鳴したので、参画することになりました。

——「高密度共役」というコンセプトは、どのような流れで出てきたのでしょうか？

**忍久保** 「高密度共役」のコンセプトを出されたのは関さんです。僕は「分子間の空隙を電子で埋める」と聞いたとき、最初は正直よく分かりませんでした。しかし、これを「分子を極限まで近づける」と翻訳できたとき、「なるほど」と思いました。私の研究室では近接して積層した反芳香族分子ノルコロールにおいて、電子が分子間で非局在化することを見つけています。積層ノルコロールに磁場を印加すると、まるでラーメンのように電子が分子間の空間を動きます(図)。これが、関さんに「高密度共役」のインスピレーションを与えたのかもしれない。



——メンバーはどのように選ばれたのでしょうか？

**忍久保** 学術変革領域研究では、若手研究者にフィーチャーする必要がありました。このため、 $\pi$ 共役系の有機合成および構造有機化学で元気な研究者を選びました。また、分野を超えて共同研究をバンバンやっていきたいので、そのようなことに抵抗がなさそうな人を選びました。人数の都合で入れられなかった研究者がたくさんいます。我こそはという方はぜひ公募研究に応募してください。

——高密度共役の状態を実現するため、どのような手法を採用しているのでしょうか？

**忍久保** 計画研究(A01-1)では、反芳香族共役系間の相互作用を用いて、近接積層を実現することを目指しています。すでにノルコロールでは3.05 Åを達成しており、目標とする3.0 Å以下までもう一歩です。

**畠山** 共役系の一部の炭素をホウ素や窒素で置換すると、分子構造を維持しながら分子軌道に大きな摂動を与えることができます。これによって電荷移動度が大きく向上する系を見出していますが、高密度共役の目標値である3.0Åというのはこの効果だけでは達成できません。工夫が必要ですね。

**前田** 私は、 $\pi$ 電子系にはたらく非共有結合相互作用、とくに荷電 $\pi$ 電子系( $\pi$ 電子系イオン)間にはたらく相互作用を利用する手法を考えています。壁としては、「分子間」と「分子内」の性質をあわせもつ状況が実現できるかといった点でしょうか。たとえば、アニオンからカチオンへの電子供与(配位)性を付与(ユニット間に共有結合性を誘起)した分子の設計と合成を行いたいと思っています。

——今後試してみたいアイデアは？

**忍久保** 高密度共役状態を実現するために、積層ノルコロールを高圧下において構造と物性測定を行ってみたいというのがありますね。また、ノルコロールを3.0 Å以下で近接させたときに、どうなるのかを理論的に予測するアプローチも考えられると思います。

**畠山** ヘテロ元素を有する新たな反芳香族化合物や有機導体を創出したいと思っています。そのためには、これまで開発してきたヘテロ元素の導入法だけでは不十分なので、反応開発も同時に行っていきます。

**前田** 開殻系を導入すること。また、研究の軸となる集合体の構成要素となる荷電 $\pi$ 電子系の種類はまだ限定的ですので、その設計・合成にはチャレンジします。

——现阶段で、共同研究のアイデアはありますか？

**忍久保** 積層したノルコロールの電子物性についてはA03班の関さんと既に共同研究が進行中です。ノルコロールの超分子化も共同研究で行っています。また、ノルコロールに挟まれた空間の電子の様子を可視化することをA03班の熊井さんと進めたいです。

**前田** 现阶段でもすでにいくつか進めています。この領域に参画することで、想定を超えた共同研究をスタートできる期待感を持っています。

——COVID-19流行という状況の中、メンバー内でのやりとりや交流はどのように行われていますか？

**忍久保** 領域での連絡は全面的にSlackで行っており、領域事務担当としては欠かせないツールとなっています。種々のイベントの企画や研究の打ち合わせにも便利に活用しています。また、Zoomも必要不可欠となっています。移動しなくても気軽かつタイムリーに研究ディスカッションができるのがいいですね。領域でも未発表データについて議論する機会をZoomにて行うことにしています。とはいえ、もちろん対面でのコミュニケーションもとても重要です。COVID-19が収束したら、泊りがけでメンバーみんな議論する機会をもちたいです。今後は、オンラインと対面の両方のコミュニケーションをうまく活用することが重要になりそうです。

——最近の研究のトピックスを教えてください。

**忍久保** ノルコロールの積層体の示す三次元芳香族性について、現在論文を作成中です。決定版といえるような論文になっていますので、ご期待ください。ノルコロールについては、まだまだ面白いことがあります。いろいろと隠し玉があるので、できるだけ早く仕上げていきたいです。ノルコロール以外では、分子間相互

作用により分子の熱揺動を抑えることによって、高い電子移動度を示す分子の開発にも成功しています。

**畠山** ホウ素と窒素をベンゼン環上の1, 2位に導入すると共鳴効果が強調しあってHOMOがホウ素のメタ位に、LUMOがオルト・パラ位に局在化して両方とも非結合性になります。この多重共鳴効果を利用して、スペクトル半値幅が18 nmの熱活性化遅延蛍光材料を開発しました(*Nat. Photonics* 2019, 13, 678)。

**前田** 電子豊富なピロール環からなる湾曲分子を合成し、分子間相互作用によって形成された超分子リングが内部にフラレーン( $C_{60}$ )を取り込んだ会合体の構造とその電子機能の解明に成功しました(*J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 16420)。また、ごく最近では、荷電 $\pi$ 電子系の配列形態(カチオンとアニオンがどう並ぶか)を分光的に観測することにも成功し、もうすぐ論文投稿予定です。

——この領域で目指すところはどのような方向でしょうか？

**忍久保** 現在の有機化学は、分子の設計や合成に関してはほぼ望み通りにできるということまで来ていると思います。反芳香族分子を自由自在に並べ、分子単体ではなく集合体としての機能を発現させたいですね。

**畠山** これまでヘテロ元素を有する新しい $\pi$ 共役骨格を構築してきましたが、分子として安定な骨格が中心でした。本領域では、アニオン、カチオン、ラジカルとして安定な $\pi$ 共役骨格、また、積層することで安定化する $\pi$ 共役骨格を目指して研究を進めたいと思っています。

**前田** 新しい構造(分子・集合体)から新しい物性を発現することによって、既存概念を打破したいと考えています。この領域が終了する頃には、今は想像もつかない分子・集合体を手にしているのかな、と思っていますし、そうなるようにがんばります。この領域で研究できることを、心から楽しみにしています。

——どのような方に加わってみたいでしょうか？

**忍久保** 分子骨格でも合成手法でもいいのですが、独自のものを持っている方で、分野を超えた共同研究に挑戦してみたい方でしょうか。なんとしても分子間の空隙を格段に縮めてやるぞという熱意も欲しいです。

——その他、領域の運営について思うことなどあればお願いいたします。

**忍久保** 誰かが旗を振るのではなく、メンバーそれぞれが動いて勝手に領域が発展していくのが理想だと思います。代表とか班長が前面に出るのではなく、個々のメンバーの研究に光が当たるといいですね。