

CONDENSED CONJUGATION NEWS Vol.05

X-共役への戦略

久保 孝史(大阪大学)
芥川 智行(東北大学)
瀧宮 和男(理化学研究所・東北大学)



久保博士 芥川博士 瀧宮博士

高密度共役状態を固定する

—今回はA02班のお三方にお話を伺います。まず、A02班の位置づけについて教えてください。

久保 我々A02班に設定された共通の核心的な問いは、「高密度共役の状態を生み出す、究極の分子間相互作用とは何か」です。通常、分子同士はファンデルワールス力によって緩やかに結びついているだけで、室温ではかなり揺れ動いています。電気伝導性や超電導などの物理現象を妨げているこうした運動をいかに抑制し、高密度共役状態を固定するか。これを探っていきたいと思っています。

—「高密度共役状態の固定」がA02班のキーワードですね。そのために、現段階で考えている手段は？

久保 私は不對電子間の相互作用を利用することを考えています。フェナレニルラジカルは不對電子間相互作用が強く働き、面間距離がとても短い分子集合体を与えるはずですが、また、高圧をかけて高密度共役状態とし、常圧に戻してもそれが維持されるような系にも、興味を持っています。

芥川 分子間力の中で最も強い、静電相互作用に着目した分子集合体の設計を試みています。多様な分子間相互作用が利用可能な有機分子において、静電相互作用を高密度化する手法を開拓したいと考えています。

瀧宮 個々のπ共役系分子は異方性の高い分子構造を持つため、それらをどのように分子固体内に並べるか、がカギになる

と考えています。高密度共役となる結晶構造を狙うべく、分子間相互作用を分子構造で制御できる分子を開発することを目指しています。その中で、ヘテロ原子が誘起する分子間相互作用、また、一つ一つは弱い力である分散力を、うまく集積することに注目しています。

久保 これらの分子間相互作用単独で、高密度共役状態を固定するのは難しいと思われるので、全てを組み合わせることで目標の達成を目指したいと思っています。

新しい現象、新しい概念

—共同研究のプランなどはありますか。

久保 通常の測定ならば自分の研究室でもできますが、特殊な状態下での物性測定は難しいので、それができる方と共に新たな現象が発見できればと思います。新しい現象があって、初めて新たな概念の発見に結びつきますので、そういうものを引き出してくれる方との共同研究は重要です。

芥川 私の研究室は合成から測定までをカバーでき、分子集合体の物性化学に関する何でも屋という側面がありますので、いろいろな分子を頂ければ共同研究が可能です。特に、相転移現象の評価と誘電率測定に関する共同研究を実施したいと考えています。誘電率の温度一周波数依存性を測定すると、その分子集合体が硬いか柔らかいか解ります。

瀧宮 開発している(または開発予定の)共役系の低分子や高分子化合物の物性測定や極限状態での計測で共同研究で

できれば、と思います。また熱電変換材料の研究も行なっていますので、こちらの評価も進めたいと思います。

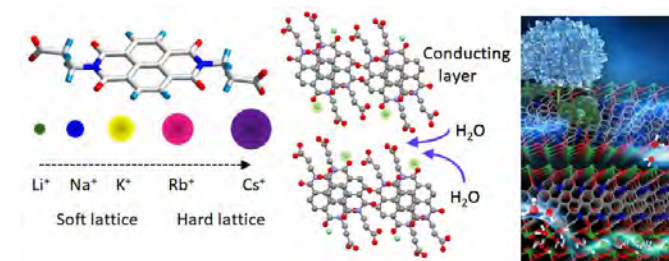
それぞれの新戦略

—最近の研究のトピックをお願いいたします。

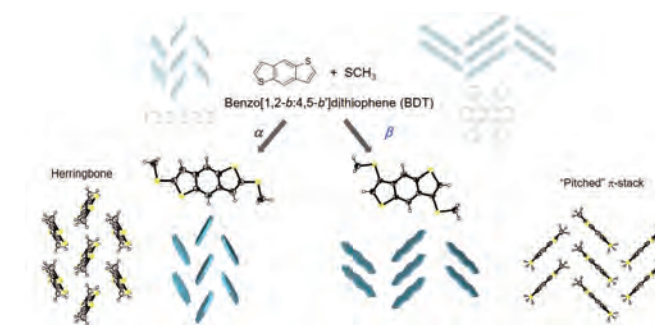
久保 最近、フェナレニルラジカル誘導体の一次元鎖を得ることに成功しました。今までにない構造ですので、物性などを測定して早く論文にまとめたいと思っています。



芥川 有機半導体の結晶格子の柔らかさと硬さの制御に関しての研究を2月にプレスリリースしています(*J. Am. Chem. Soc.* 143, 1046–1060 (2021))。これは、関先生のグループとの共同研究の成果です。また、分子集合体のダイナミクスを利用したおわん反転型の強誘電体の創製に関してもプレスリリースを行いました(*Nature Commun.*, 12, 768-1-9 (2021))。こちらは、前領域であるπ造形の集大成となる研究成果です。



瀧宮 硫黄原子を含む低分子系で結晶構造制御を狙って選んだ分子で、電荷移動度が30 cm²/Vsを超える有機半導体を見出しました。芳香環上の特定の位置にメチルチオ基を導入することで、予期していなかった効果が生まれました。特徴的な結晶構造に由来する高移動度、バンド伝導的な移動度の温度依存性など、高密度共役に近づく一歩だと認識しています。



「X」を埋めるもの

—この領域で、目指すのはどのようなところでしょうか。

久保 やはり、高密度共役という概念を、最も的確に体現した分子の創出です。今のところ我々はX-共役と呼んでいます、そのXを埋める化合物です。それは、非常に特徴的なものでなくてはなりません。このような珍しい現象を説明するためには、このような概念が必要だ、といえるものですね。それが見つければ、TTFやBEDT-TTFに匹敵するような、時代を代表する化合物になると思います。

芥川 人的交流による共同研究の幅を広げるのが、最も重要であると考えます。そのような交流から、新しい概念や応用が生まれてくるのだと思います。若手中心のメンバーの中では、私はシニアの方になると思うので、これまでの経験を踏まえたアドバイスによる領域活動の活性化ができればと考えています。

瀧宮 久保さん、芥川さんは同じ班ですが違うアプローチをしていますので、いいところを組み合わせたいと思います。また、竹延さんなど計測のプロもおられますので、もっと詳細な電子の動きなどを解明できるのではという期待を持っています。—どのような方に、領域に加わってほしいと思われませんか。

久保 やはり新しいアイデアを持っている人、そしてそれを実現するしっかりした知識と技術を持っている方です。難しいことに挑戦していますので、月並みな化合物ではダメだと思います。幸い、日本の研究者の層は厚く、多くのジャンルに優れた人材がいます。同じ言葉で、深くディスカッションができるというのは大きなメリットですので、この領域でそれを生かしてゆきたいです。

—領域の運営に関して何かありますでしょうか。

久保 隣接分野との密なディスカッションは、新たな概念の確立に欠かせません。オンラインは便利ではありますが、やはり議論が深まらないところもあります。コロナ禍という状況ではありますが、密な議論をいかに進めていくかの工夫が鍵だと思っています。

もっと詳しく→ <https://x-con.jp/>