



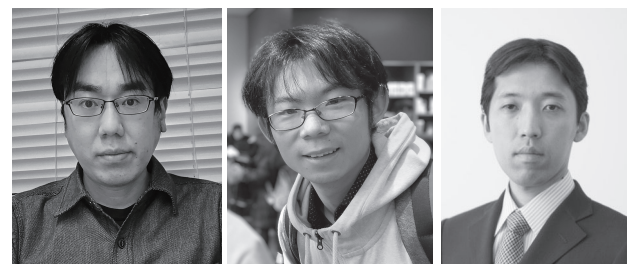
CONDENSED CONJUGATION NEWS Vol.06

分散力で高密度を目指す

酒巻 大輔 (大阪府立大学)

清水 大貴 (京都大学)

春田 直毅 (京都大学)



酒巻博士

清水博士

春田博士

——若手主体のA02-2班ですが、そのミッションやメンバーについて紹介をお願いいたします。

酒巻 A02班は原子・分子間に働くあらゆる相互作用を利用して高密度共役を実現することがミッションとなります。A02-1班は不對電子間相互作用、静電相互作用、水素結合、ハロゲン結合、カルコゲン結合などの比較的強い相互作用を活用するのに対し、我々A02-2班ではあえて弱い相互作用である分散力を利用した高密度共役状態の実現を目指しています。メンバーは構造有機化学をバックグラウンドとする酒巻・清水と、理論化学を専門とする春田からなります。

——「高密度共役」というコンセプトについて、どのように感じましたでしょうか？

酒巻 率直な感想は、これまでの有機伝導体の研究とどう違うのか、ということでした。分子間距離の低減やキャリア密度の向上は有機伝導体分野においても長年追求されてきたことです。それを鑑みてどのように差別化するのかを考えると、やはり本領域のミッションは超伝導転移温度やキャリア移動度などのチャンピオンデータをただ目指すのではなく、新しい現象や概念を発見し、提示することだと思っています。新現象・新概念の先に、破格的物性値・機能が達成されれば最高ですね。

清水 前身の「 π 造形科学」などに比べ、とても具体的な方向性を持った名前になったというのが第一印象でした。考えてみると、そもそも「共役」というコンセプトは分子内でしか使われない言葉です。これは分子内相互作用>>分子間相互作用の世界に留まっていることを反映していると思いますが、このバラ

ンスをイーブンまで持っていき、「共役」という概念を分子間の領域まで拡張していくことが道として示されたのかなと解釈しています。

春田 正直、最初はよく分かりませんでした。領域に関わる先生方の研究構想を聞くうちに、おぼろげながら見えてきました。高密度に集積された分子の間で広がる電子状態に着目し、分子集積体としての非自明な性質を明らかにすることが主題なのだといまは考えています。これはある種、原子の高密度化とそれによって広がる電子状態を追究する分子科学を、高次にまで展開するものだと感じます。

——高密度共役の状態を実現するため、どのような手法を採っているのでしょうか？また、今後試してみたいアイデアは？

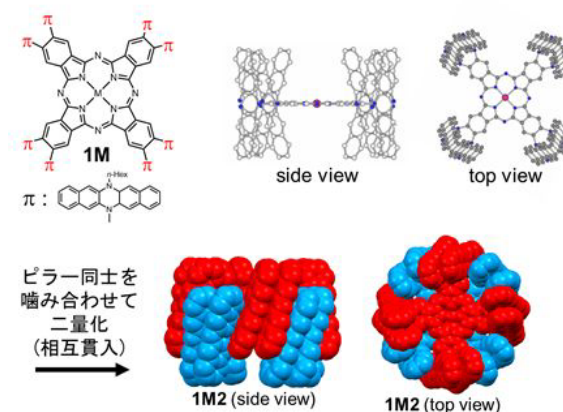
酒巻 我々A02-2班が着目する分散力は、単位面積あたりの強度が弱く、また指向性が無いことから、分子の強固かつ精密な集積のための駆動力として用いるには工夫が必要です。しかしその普遍性ゆえに、分散力による安定化が特異的に大きくなる分子設計を見出すことができれば、その構成要素を他の分子に置き換えても成立するはずと見ています。

清水 分散力を使った高密度共役の設計は興味深いですね。弱いと思われがちな分散力はハマると強力な相互作用となり得ます。私は、「不對電子・ラジカルによる電子構造制御」を利用した分子設計を探っています。これまでの研究ではラジカルそのものに注目しすぎ、そのラジカルが周辺骨格に及ぼす効果という側面はあまり注目されてきていないように思います。芳香族性とスピン・開殻性には深い関係性があり、様々な物性から

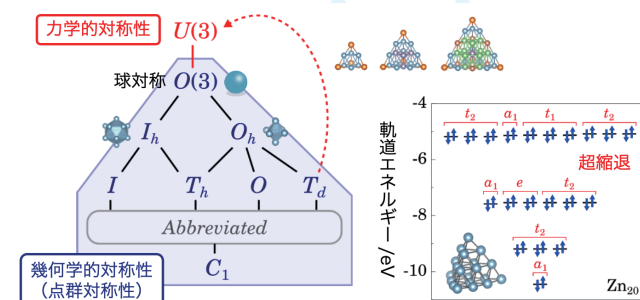
もちろん分子間相互作用にまで効いています。ここに着目して新しい分子設計や電子構造制御の形を提案したいと考えています。

——研究の進展状況は？

酒巻 最近我々はフタロシアニンの外周部にアザアセンと呼ばれる平面 π 骨格8枚をピラー状に置換した分子が、2分子間でピラーを相互に貫入させることで二量体を形成することを見出しました(*Chem. Sci.* 2019, 10, 8939)。この会合は極めて強固であり、単量体と二量体をそれぞれ独立した化学種として単離することができます。この会合の主要因は、フタロシアニン間およびそれと直交する8箇所のピラー間の π - π 相互作用の相乗によると考えられます。この手法は多様な π 骨格の高密度集積化に利用できそうです。また、この16枚のピラーによる円筒状の π スタックにおいてどのような現象が起きるかは非常に興味深く、春田さん、清水さんと共に実験・理論の両面から明らかにしていきたいと考えています。

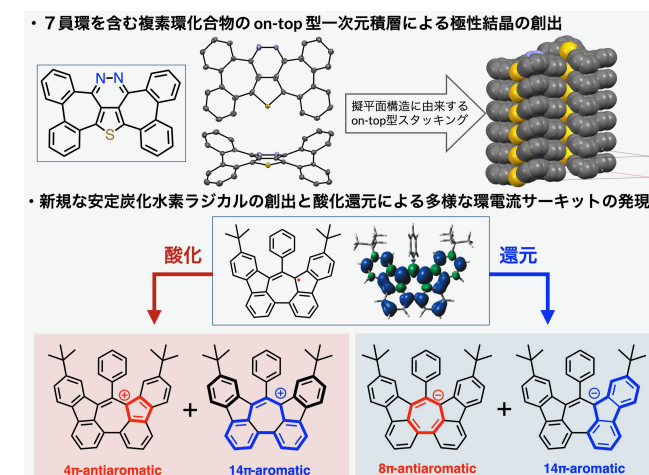


春田 本領域での研究課題と直接関係するものではありませんが、数個から数十個の原子からなる金属クラスターに関する理論研究を行ってきました。その中で、金属クラスターのような高次物質にも、元素と同じような周期律が存在し、周期表を構築できることを明らかにしました。また、特定の金属クラスターでは、分



子軌道の縮退度が異常となる超縮退が現れることを発見しました。球対称をも超える特別な対称性を隠し持つことがその原因です。縮退は高い導電性や磁性を引き起こすため、全く新しいナノ材料への応用が期待されています。

清水 今は新しい安定ラジカルや双性イオン型非ケクレ分子といった、新しい共役構造を持つ分子の研究をしています。新しい骨格を構築していく中で、大きなトランスファー積分を示しながら圧電効果が出そうな化合物なども得られてきました。どちらも昨年からはじめたテーマで、詳細については近々報告できればと考えているところです。



——この領域で目指すところはどのような方向でしょうか。

酒巻 やはり「この領域がなかったら出てこなかっただろう」という概念や成果を目指したいです。そのために他のメンバーとの意見交換や共同研究を密に行っていききたいです。

春田 これまでの金属クラスターの研究の中で、原子が集まって高次構造体になることで、新たな法則や性質が生まれることを明らかにしました。そしてそれは導電性や磁性といった応用物性とも深い関わりのあるものでした。本領域でもそれと似たことができるのではないかとワクワクしています。 π 共役系化合物の高密度集積体を統一的に記述する新たな理論的概念を生み出し、応用物性にまで展開できればと考えています。

清水 すでに領域内でのクローズドな研究発表・討論を重ねています。幅広いバックグラウンドを持つ領域メンバーとの議論を行なうことで、自分の中で物質や分子、共役というものの「とらえ方」が深化しているのを肌で感じているところです。自分の殻の中では考えられなかった様々な視点から研究を発展させたい、そして未踏の共役概念「 X -conjugation」の創出に少しでも関わりたい、というのが目指すところです。