



## 結合とは何なのか

忍久保 洋(名古屋大)



忍久保 博士

——今回は、A01班の班長である忍久保さんにお話を伺います。先月、久保孝史さん(大阪大、A02班班長)から、A01班のミッションである単分子の積層については大きな成果があったというコメントがありました。このあたり、班長としていかがでしょうか。

**忍久保** たとえば深澤愛子さん(京都大)の、フラーレンを切り開いた形の電子受容性分子などは大きな成果であったと思います(本誌2023年10月号)。また、静電相互作用を使った近接積層で、電子移動が起きるような系が見出されたのも、A01班として重要であったと思っています。

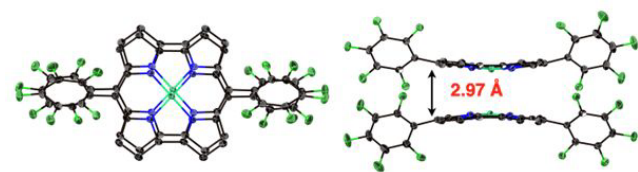
——忍久保さんの個人の研究ではいかがでしょうか?

**忍久保** 分子を近接させるという点に関しては、分子間距離が3オングストロームを切る積層の例を、先日発表しました(*J. Am. Chem. Soc.* 2024, **146**, 9311)。その際、2つの分子の間に、分子軌道の相互作用に基づいた結合性が生じていることが観察できました。

——話題になった論文ですね。具体的にはどのような内容でしょうか?

**忍久保** 我々は、反芳香族性を示す化合物ノルコロールの研究を長年続けています。ノルコロールは、通常の芳香族化合物よりも狭い層間距離で積層することがこれまでにわかっています。今回、 $\pi$ 電子が近づいたときの静電反発を軽減する目的で、ノルコロールNi(II)錯体に電子求引基であるペンタフルオロフェニル基を結合させたものを合成しました。すると、2つの分

子が完全に対面した珍しい積層構造になり、その距離が2.97オングストロームにまで近づいていたというものです。領域が始まる時に掲げた数値目標である、「分子間距離が3オングストローム以下」というラインをクリアできました。



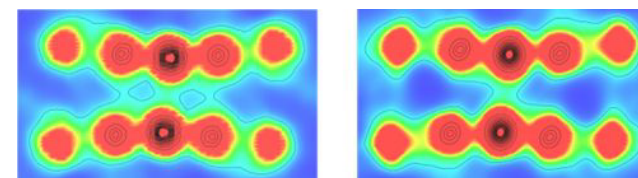
ペンタフルオロフェニルノルコロールNi錯体の積層構造

——研究のポイントになったのはどういったことでしたか?

**忍久保** ペンタフルオロフェニル基で置換されたノルコロールは不安定で、合成は難しいとずっと思っていました。しかしこの合成を担当していた学生さんが、反応溶液の色が普通と違うことに気づき、ラジカルアニオンが生じているのではと直感したそうです。そこで酸化剤を加えて反応の後処理を行ったところ、目的のノルコロールが得られたということです。

——観察眼の勝利ですね。ところで、どうしてノルコロール環同士がここまで近づいたのでしょうか?

**忍久保** 積層した状態のHOMOとHOMO-1の両方に、結合性の相互作用が働いていることが、分子軌道計算や放射光解析などから明らかになりました。もちろん明確な共有結合というわけではなく、多中心多電子結合のような形ですが。



積層したノルコロールの電子密度解析

——この領域のキックオフミーティングで、大須賀篤弘先生から「分子同士をそんなに近づけたら結合してしまうのでは?」とコメントをいただいたと記憶していますが、まさにそれが現実になったということでしょうか。「結合とは何か」という、化学の根本に迫る研究ですね。

**忍久保** 当初の論文のタイトルは「A Double Bond Between Two Molecules」で、個人的にはいいタイトルだと思うのですが、レフェリーにはだいぶ怒られました(笑)。分子間で結合したら、それはもう単一分子ではないかと。もちろんこうした批判があるであろうことは承知の上でしたし、僕がレフェリーでも同じような指摘をしたかもしれません。結局「Close Stacking of Antiaromatic Ni(II) Norcorrole Originating from a Four-Electron Multicentered Bonding Interaction」というタイトルに変更し、受理されました。

——「A Double Bond～」のバージョンはChemRxivにあるんですね。こうした経過が証拠としてアーカイブに残っているのは、歴史的にも意義のあることかと思います。

**忍久保** 今後の課題は、2分子だけの近接ではなく、無限に積層させたものを作りたいということ。「二重結合」ならば、重ねてもいいはずですから。そしてもう一つ、分子間の多中心多電子結合という概念をもっと一般化したいと思っています。ノルコロールだけの特殊な現象ではなく、他の分子でもこうした例が見つかれば、「分子間の結合」という考えも受け入れられていくと思います。

——見つかるとは手応えはありますか?

**忍久保** ただ、ノルコロールは反芳香族性でありながらなぜこれほど安定なのか、まだ完全にわかっていません。これが解明さ

れば、同様な化合物の設計指針につながるのでしょうか……。今回の論文をきっかけに、反芳香族の化学が世界で盛り上がることを期待しています。

——しかしノルコロールの化学の展開は幅広いですね。後は高密度な分子集合体への展開が一つの目標となるでしょうか。

**忍久保** そういう意味では、前田大光さん(立命館大)が先日報告された、ノルコロールをベースとした液晶分子の研究がそれに当たるでしょうか(*Chem. Sci.* 2024, **15**, 7603)。我々及び関修平さん(京都大)の研究室との共同研究です。液晶内でもノルコロール環が近接積層し、高い電荷移動性を示すことが観察されています。

——今後もさらなる領域内での連携を考えていますか?

**忍久保** 分子間での共役というものが見え始めた状況で、どう測定をすれば面白いのか……。A03班やA04班とのコラボになると思いますが、これはというアイデアがあったら、ご提案をいただければ嬉しいです。

——その他、人的交流や若手育成など、領域として研究以外の部分で印象的だったことはありますか?

**忍久保** 高密度共役フェロー(博士研究員対象)及びジュニアフェロー(博士後期課程学生対象)を採用していますが、そうした方から海外留学に行かれたり、国内で助教になったりなど優れた人材が出ています。フェローの方はコロナ禍の影響などで思うように採択できなかった部分もありましたが、ジュニアフェローには積極的な応募があり、選ばれた人は領域内共同研究や若手会の運営などで活躍してくれました。こうしたところを見ていると、この制度を作ってよかったと思えます。

——次期の領域の構想なども、考え始めておられるでしょうか?

**忍久保**  $\pi$ 電子系の化学というテーマで、 $\pi$ 空間、 $\pi$ 造形、そして今回の高密度共役と続いてきました。日本が強い分野ですから、今後も引き継いでいかねばというのは共通認識だと思います。世代交代も見据えなければなりません。深澤さんなど優れた人材も育っています。方向性などを細かく詰めていくのはこれからですが、こうした領域の形を次に伝えていきたいと思っています。