



# CONDENSED CONJUGATION NEWS Vol. 44

## 力を集めてこそ

### 松田 建児(京都大)



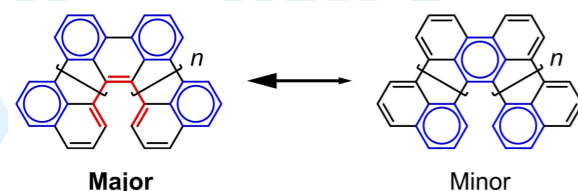
松田 博士

—前回まで、A01からA03班の班長にお話をいただきました。今回は、A04班の班長である松田さんにお話を伺います。ここまでのA04班の活動を振り返っていかがだったでしょうか。

**松田** A04班のミッションは、領域全体で得られてきた成果を展開し、いろいろな物性に発展させるというものです。その中で、多くの結果が得られてきました。

—具体的にはどういった研究がありましたでしょうか？

**松田** 我々の研究室のものから行きますと、 $\pi$  拡張ヘリセンの励起状態に関する研究があります (*Nature Commun.* 2022, **13**, 1475)。通常のヘリセン骨格の外側に、ベンゼン環が縮環した形の  $\pi$  拡張ヘリセンを合成しました。そのX線結晶解析により、内側の縁が長い単結合と短い二重結合の繰り返しであるのに対して、外側は正六角形のベンゼン環であることが分かりました。Clarのセクステット則から考えれば、芳香環をたくさん描ける方が共鳴の寄与が大きいですので、 $\pi$  拡張ヘリセンの構造は、外側の環が芳香環となり、内側は共役ポリエン構造(下図左)となる構造に近くなると説明できます。



—通常のヘリセンとは事情が違うわけですね。

**松田** この化合物の吸収スペクトルを測定すると、長波長域に

吸収が見られます。普通のベンゼン環をいくら並べてもこのような吸収は観測されません。さらに励起状態では、 $6\pi$  系の環化反応を引き起こしかねないほどの構造に変化し、そこから基底状態に失活していくという経緯をたどります。

以前の研究で、通常のヘリセンに比べて  $\pi$  拡張ヘリセンは、励起状態の寿命が1万倍ほど短いことを発見していました (*J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 4317)。この理由を調べていく中で、先ほどの経過を発見したということになります。

またこの  $\pi$  拡張[5]ヘリセンは、フォトクロミック材料として有名なジアリールエテンによく似た構造です。実際この化合物は、400nmの紫外線によって環化し、337nmの紫外線照射でもとに戻ります。つまり  $\pi$  拡張[5]ヘリセンは、フォトクロミズムを示すということになります。

—高密度共役の考えから、フォトクロミズムという物性を引き出すことに成功したわけですね。その他にはいかがでしょうか。

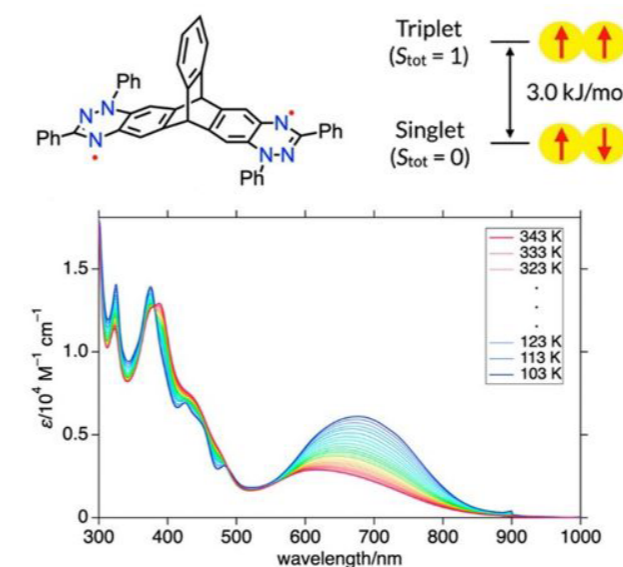
**松田** 福島孝典さん(東工大)らのお椀型分子の研究 (*Sci. Adv.* 2023, **9**, eadg8202)も、A04班の代表的成果といえると思います。スマネン骨格に6つの置換基が結合した分子を合成したところ、お椀が積み重なるようにスタックし、液晶としての性質を示します。ここに横からのずり力を与えると、お椀の重なりが傾いて、きれいにたわんでいくことが示されました。また類似した構造ですが、平面的なトリフェニレンを中心骨格に持つものは、横からのずり力によってカラムごと倒れ、横向きになってしまいます (*Chem. Sci.* 2022, **13**, 9891)。先ほどとは対照的です。

—分子構造としては小さな差ですが、ふるまいは大きく変わるわけですね。

**松田** 渡邊峻一郎さん(東京大)らの研究は、分子集合体に電子を目一杯詰め込むと何が起きるかというものです。完全単結晶薄膜の有機半導体に対し、4分子に1個という高密度の電荷を注入することで、有機半導体の絶縁体—金属転移を世界で初めて観測しました (*Nature Mater.* 2021, **20**, 1401)。半導体では温度が上昇すると電気伝導度が上昇し、金属では低下しますが、電子のドーピング具合によって挙動が変化していくことが確認されています。

—高密度共役の概念が表れた研究ですね。その他には？

**松田** これはまた我々の仕事になりますが、ジラジカルのスピン異性体に関する論文を最近発表しました (*ACS Cent. Sci.* 2024, **10**, 890)。剛直なトリプチセン骨格に対して2つのBlatterラジカルが結合したものの(図左上)を合成したところ、一重項状態と三重項状態がほぼ1:1の比で存在していることが確認されました。温度を変えてこのジラジカルの吸収スペクトルを測定すると、長波長部分の吸収が大きく変化することがわかりました(図下)。この吸収帯の起源は、一重項状態のみで起こりうる2つのラジカル間のSOMO-SUMO電子交換型遷移であると考えられます。



つまり、一重項ではラジカルの電子同士を交換して全体のスピンを変化させない遷移が許容になる、と説明するのがわかりやすいと思います。

こうした例は世界で初めて見つかったものですが、非常にリーズナブルな理由なので、おそらくこれは特殊なケースではなく、今まで気づかれていなかっただけだと思います。こういうことになる条件が何かあるはずで、ラジカルの科学の根源的なところに触れるような面白い発見と思っています。こうした化合物の単分子の物性は面白いものになるはずで、現在精力的に研究を進めています。

—ありがとうございます。こうした数々の成果が上がってきたのは、「高密度共役」というコンセプトの立て方に由来するところが大きかったのではというお話を他の先生からいただいています。そのあたりいかがだったでしょうか。

**松田** 分子にこだわらず、電子が広く分布していると捉えた点で、とても斬新な着想であったと思います。さらに高密度共役という言葉は、非常に幅広い概念を取り込むことができます。このため研究が小さくまとまらず、大きな進歩をもたらすことができました。「ひとつの目標を実現する」というより、進むべき大きな方向性を示したという意味で、とてもよい言葉だと思います。

—若手の活躍も素晴らしかったように思います。

**松田** 若手の人たちが、「一人前に扱った」ことがよかったのかもしれませんが、若い人を一人前に扱って、いろいろなことを「任せた」からこそ、彼らが自発的に、自由に動く雰囲気が出来上がったと思います。

—それは研究の進め方から、会合の運営などまで含めてということですね。経験が浅くても、任せることによって成長すると。

**松田** はい。よく思うのは、頭抜けた天才一人よりも、違った才能のある人が十人いた方が、トータルとしてよい結果を生むのではということです。「選択と集中」で少数の人に任せるのではなく、いろいろなことを考えている人の力を、幅広く集めることが大事なのではと思います。

—いろいろなどころでいえそうなお話ですね。どうもありがとうございました。