



微差は大差

上田 顕 (熊本大)



上田 博士

——今回は、A02班の上田さんに、これまでの活動を振り返っていただきたいと思います。ここまでいかがだったでしょうか。

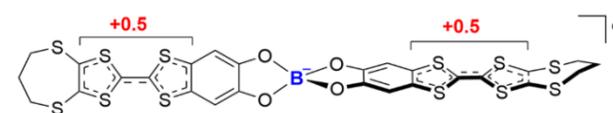
上田 採択していただきました研究課題に関する論文を最近出版することができました (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2024, **97**, uoae107)。以前ご紹介しました、+0.5価の部分酸化状態を有する純有機中性分子を初めて創り出したという論文(ニューズレターvol.37, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, 21980)の続報です。この論文で提案した、2つのテトラチアフルバレン(TTF)骨格をボレートアニオンを介してつなげるという分子設計(化合物1)を基に、さらなる物質開発に取り組みました。

——中央のボレート部が-1価で、両側のTTF部分がそれぞれ+0.5価の酸化状態をとることで、分子全体として中性になるというお話でした。

上田 そうですね、+0.5価TTF骨格が分子間だけでなく分子内でも相互作用することで、BEDT-TTF塩のような従来の系よりも高次元・高密度な共役電子状態を創出できるのでは、と着想し、本領域に参画しました。今回、分子末端の置換基に着目し、化合物1の末端7員環部を2つのメチルチオ基に置き換えた化合物2を合成しました。すると結晶中での分子の電子状態が、がらりと変わることが分かりました。片方のTTF部分は+1価のカチオンラジカル状態で、そしてもう片方のTTF部分は中性の状態で存在し、分子内で大きく電荷不均化しています。

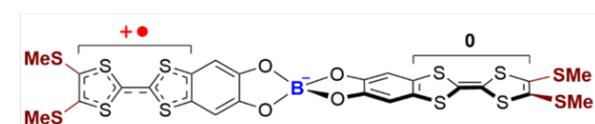
単分子状態のDFT計算では、化合物2は化合物1と同様に、両側のTTF部分がそれぞれ+0.5価に酸化された構造が最も

安定であると予測されたのですが、結晶中ではこれらの電子状態は劇的に異なっており驚きました。



化合物 1 (JACS 2022)

分子内:電荷均一、分子間:ダイマーモット状態



化合物 2 (BCSJ 2024)

分子内:電荷不均一、分子間:スピナー重項状態

——一見すると末端の構造がわずかに変わっただけですが、なぜこのような違いが生じるのでしょうか?

上田 結晶中では両分子ともにTTF部同士でface-to-face型の重なりを形成していますが、末端置換基の違いによりその重なり様式は顕著に異なっており、これが電子構造の違いをもたらしたことが分かりました。すなわち、メチルチオ基を導入することで、2ではTTF骨格同士のより“密な” $\pi-\pi$ 近接が可能となり、その結果として、1では見られなかった、分子「内」での電荷不均化と分子「間」でのスピナー重項形成が連動して起こったと考えています。

——置換基が直接に電子状態に影響するのではなく、分子同

士の近接状態を変えることで電子状態に変化をもたらしているのですね。

上田 そうですね、分子間の距離や相互作用の大きさを変えることで、分子「間」で電荷が不均化し、その結果として系全体の電子構造や物性が変化する現象はこれまでの分子性固体でもしばしば見られています。今回のように分子「内」の電荷分布やスピンの密度分布も連動して変化する系は大変珍しいと思います。分子内・間の相互作用の連動による共役電子系の高次元化・高密度化という本申請研究の目標に近づく知見が得られたと思っています。

——この後も高密度化の検討を行うのでしょうか?

上田 さらなる化学修飾により、さらに高密度化できる可能性はありますので、そこは追求していく予定です。具体的には、置換基をさらに小さくしたり、 π 骨格を縮小するなどの方向ですね。また、この化合物はスピロ骨格を持ちますので、化学修飾により軸不斉を導入することも可能です。分子内・分子間相互作用が連動した高次元・高密度共役電子系にキラリティを結びつけることで、特異なキラル物性が現れないかと思っています。このあたりについては、A04班の須田理行さん(京都大)などと共同研究の計画を進めています。

—— sp^3 炭素の不斉点を含んだ分子ですと、分子間の隙間が空いてしまいやすく、高密度という概念とは相性が悪そうですが、こうした骨格ではその問題もなさそうですね。

上田 はい。単純な点不斉ではなく、軸不斉やプロペラ不斉など分子骨格に基づく不斉を導入できれば、面白いものができる可能性があるかと思っています。こうしたキラリティの導入の話は、今後の新たな領域のコンセプトにも関わってくるかもしれません。その他、水素結合を取り入れるなど、分子性物質には無限の多様性があると思いますので、可能性を広げるべく取り組んでいきたいと思っています。

——やはりこの周辺の化合物が鍵を握りそうでしょうか。

上田 そうですね、分子性物質の電子物性・機能性を開拓するためには、TTFのような酸化還元活性でかつ開殻状態が安定な分子を構成分子として用いることが必要不可欠であると思

います。使っている分子は古いように見えても、新しい光を当てることでまだまだ新規なものが出てくると信じて研究に取り組んでいます。

——研究体制はいかがでしょう。

上田 熊本に来て6年目、前半はコロナで思うに任せないことも多くありましたが、学生さんに恵まれ、代を重ねて見も蓄積し、日々充実した研究室活動を送ることができています。分子ならびに集合体の設計や合成からその構造解析、基本的な物性測定は問題なく行えますし、専門的な測定や計算については共同研究で進めています。高密度共役が続いて次の領域にも声をかけていただいております。学生さんと一緒にさらに頑張っていきたいと思っています。

——領域のネットワークの中にいるのは、研究の上で重要でしょうか。

上田 様々な新しい情報が得られますし、加えて新たな人脈もできるという意味でもとても貴重です。自分の立ち位置は、合成と物性物理の中間で間をつなぐところにいると思っています。ですので、領域のいろいろなところにアドバイスや提案をしたり、あるいは通訳のように働いたりということを期待されていると思います。もちろん共同研究も誰とでもできると考えていますので、次の領域でも積極的に進めていきたいです。

——学生さんの教育という面でも、こうした領域は効果がありますでしょうか。

上田 同じ分野の学生さんとは学会などで会えますが、他分野の方、しかも最先端の研究をしている方と直接に話ができるのは、大きな刺激になっていると思います。オンラインやハイブリッドなどの形式も普及したので、情報の入手などはずいぶん便利になりました。私が学生のころにもこうしたシステムがあればよかったのと思いますね。

——その他、思うところがあればお願いいたします。

上田 ものを創り出せるというのは化学者の特権です。そこから多様な分子、多様な集合体が生まれるのが、分子性物質の一番面白いところと思っています。今後も、そのところを大事にして、研究を進めていきたいですね。