

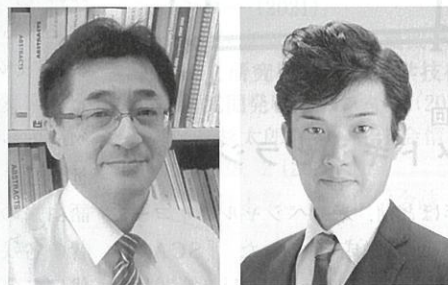
令和2年度科学研究費助成事業「学術変革領域研究(A)」
「高密度共役の科学:電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ」
領域番号20A204

CONDENSED CONJUGATION

NEWS Vol.14

新たな概念への一步

池田 浩 博士(大阪府立大)
茅原 栄一 博士(京都大化学研究所)



池田博士

茅原博士

—今回は、新たに本領域に参画されたお二人に伺います。参画前、本領域をどのようにご覧になっていたでしょうか。

茅原 「 π 造形科学」の後継領域ですが、新学術から学術変革に変わったことで、すでに第一線で活躍している方だけでなく、名前を上げ始めている若手を計画班メンバーとして積極的に採用していると感じました。

池田 前身の「 π 造形」は超若手プロジェクトだったので、今回もっと若返ったらどうなるのだろう?と。とはいえ非常に魅力的なプロジェクトですので、年齢を顧みず応募しましたところ、ありがたくも採択していただきました(笑)。

—最初に「高密度共役」というコンセプトを聞いて、どのように感じましたでしょうか?

茅原 最初はピンと来ませんでしたが、最初の公開シンポジウムを聞いて、はっきりとした分かりやすいコンセプトであると感じました。シクロファンなど、近接した π 共役ユニット間の分子内相互作用を介して高密度共役を実現できそうな分子を自分が持っていたので、イメージしやすかったのかもしれません。「空隙を電子で埋める」という考え方、切り口があるのかと、目から鱗でした。

池田 「共役」は狭い意味では2次元的な「 π 電子共役」ですが、広い意味では電子だけでなく原子核、電荷、スピンなどの相互作用も考えなくてははいけません。それが高密度となるので最低でも3次元です。また、私は光化学をやっているので、光励起状態での励起子相互作用など、時間軸も含めたさらに多次元の共役をイメージしました。簡単に言えば、「分子間の空隙を電

子で埋める」と聞いて、「LUMOを励起電子で埋める」ことを想像しました。こうした、境界領域、極限状態での高密度共役を追求してみたいと考えています。

—すでに領域内の先生方と交流を持ちましたでしょうか?

茅原 領域に参画する前からすでに知っている方が多いですが、過去に共同研究をした方はいないので、これを機に共同研究を進めたいと思っています。Slackでのコミュニケーションをはじめとして、領域全体で共同研究がやりやすい環境が整っているように感じます。

池田 有機系の多くの方とは既に交流がありますが、改めてこの機会に共著論文の発表まで発展させていきたいですね。一方、有機系でも若い方や物性物理の方との交流はまだなく、大変楽しみです。いろいろ勉強させて下さい。例えば、熊井さんとは発光の圧力効果で、茅原さんとはシクロファン関係で、共同研究ができるかもしれません。シクロファンは、シントンとして高密度共役ができていますので、集積することによってさらに面白い可能性を引き出せるのではと思っています。

—ご自身の主要な研究分野を教えてください。

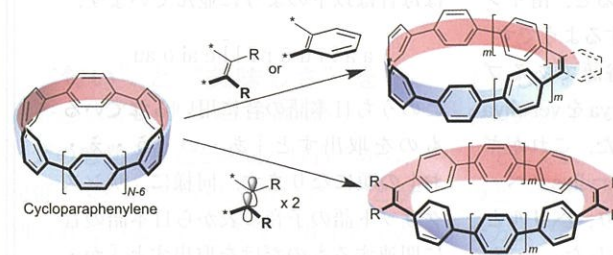
茅原 合成化学を基盤とした、曲面構造を持つ π 共役分子の化学を主に進めています。高分子の精密合成から、 π 共役分子の合成研究へとシフトしてきた経緯があり、 π 共役系の研究ではまだまだ新参者ですが、小分子から高分子の合成研究まで行える点が私の最大の強みです。最近では、それぞれの分野での経験を融合した研究も展開しようとしているところです。

池田 光電子移動反応の機構、 π 電子系化合物の合成、マイ

クロリアクターを利用した合成など、天然物以外の領域を広く手がけています。松井康哲准教授は一重項分裂やアップコンバージョンなどを用いた光エネルギーの変換、大垣拓也特認助教は発光性の材料や有機半導体を中心に研究を進めています。

—最近の研究のトピックスを教えてください。

茅原 π 共役分子のトポロジーに着目した合成研究を進めています。直交する π 電子系を融合すると、原理的に、 π 共役のねじれが生じます。これまで対象としてきたシクロパラフェニレン(CPP)は放射状に広がった面内 π 軌道を持つことから、アルケンやオルトフェニレンのような平面状の π 共役分子と融合することで、Möbiustポロジなどの捻じれ分子の合成に成功しています。アルケンを2分子挿入させた分子、言わばシクロファンは、本領域での研究内容につながっています。



池田 最近では、アモルファス固体の理論シミュレーション・光フロー法合成に基づく有機半導体の有機電界効果トランジスタ(*J. Org. Chem.* 2016, 81, 3168)、一重項分裂(*J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 18813)、三重項-三重項消滅を利用したフォトンアップコンバージョン(*J. Phys. Chem. B*, 2021, 125, 4831)、熟活性化遅延蛍光物質(*J. Mater. Chem. C*, 2022, DOI: 10.1039/D1TC05196B)など応用も想定した研究も行っています。改めて考えると、高密度共役という切り口はどの研究においても新しい視点、ヒントを与える重要な概念であると痛感します。—本領域でのミッションはどのようなものをお考えでしょうか?

茅原 合成化学的に、高密度共役を実現出来る分子を作り出すことです。私が、本領域で対象とするシクロファン類は、構造有機化学の分野では古くから花形分子でしたが、合成化学的には進展がなく、分子骨格には限りがあります。近接した π 共役に由来する、スルースペース共役などの物性も示すことが知られていますが、合成的な制限から、必ずしも、その物性の一般性は明らかにはなっていません。そこでまずはその合成的な問題を解決し、高密度共役の本質を理解することで、本領域へ寄与したいと考えています。

池田 一般に溶液中の有機分子は、1個の光子を1個の分子が

吸収し光励起状態となります(光化学の第二法則)。また、有機分子性結晶などにおいては、Frenkel型励起子(図1)が生成するとされています。しかし最近、私達が提唱した「励起マルチマー(励起多量体)」の系(*Chem. Eur. J.* 2015, 21, 18128)のように、これでは説明できない現象が数多くあります。これを踏まえて、私の本領域でのミッションは、二つあります。一つは、分子が相互作用しながら無限に積層する有機結晶は擬似的な高密度共役(略して擬高密度共役)であるとみなし、独自の発光性有機結晶の高圧・光励起状態における物性を解明すること(図1)。二つ目は、「励起マルチマー」の一般性を確立するとともに、「有機分子性結晶に対するWannier型励起子の可能性の提唱」を行い、古い概念に基づく学術を変革することです。

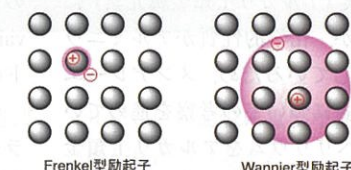


図1. 一般に有機分子性結晶を想定するFrenkel型励起子と、無機半導体を想定するWannier型励起子のモデル。前者は一分子局在型、後者は多原子非局在型である。

—その他に共同研究の予定やアイデアは?

茅原 合成、理論量面で、共同研究を開始しています。詳細は述べられませんが、結果がまとまり次第、報告できればと思います。池田 有機光化学を専門とするので、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスによる時間分解過渡吸収測定や、時間分解CIDNP測定などができます。興味ある方はお声がけ下さい。また、最近の「一電子 σ 結合」の研究(未発表)は、古典的に言えば π 電子共役系のスルースペースおよびスルーバンド相互作用が重要で、これも擬高密度共役系の一例です。構造有機化学と物性物理の専門家が多くの、これについても共同研究できたら幸いです。—この領域で、個人的に目指すところは?

茅原 合成研究に基づき、シクロファンの化学をリバイバルしていけたらと思います。また一番期待しているのは、やはり人的ネットワークを作ることです。 π 共役系の研究を始めてから、これまでいろいろな共同研究を通して、自分の研究が大きく広がりました。これを機に、さらに、人的ネットワークを広げたいと思います。池田 先ほど言ったことと重複しますが、最終的に目指すところは「励起マルチマー」という新概念の確立、そして「有機分子性結晶に対するWannier型励起子の可能性の提唱」による、古い学術の変革を図ることです。また、この領域の若手会の力を借りて、研究室の若手教員や学生も育てたいですね。

もっと詳しく→ <https://x-con.jp/>