

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」  
 $\pi$ 造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「 $\pi$ 造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## $\pi$ 造形科学 NEWS Vol. 11

# リンが作る曲面の超分子

山村 正樹 博士(筑波大学)



山村 正樹 博士

——山村さんの研究の履歴から伺います。

**山村** 東大の川島隆幸研究室で、リンなどの高周期元素の研究で博士号を取りました。その後、群馬大工学部で博士研究員として、ケイ素を使った色素増感太陽電池の研究に取り組みました。

——基礎化学に近い研究から、全く違う分野に移ったのですね。

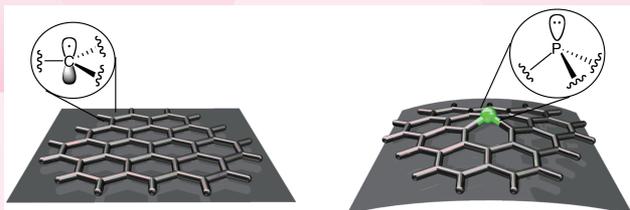
**山村** 一度は工学部的な研究もしてみたいと。それほど戸惑いはありませんでした。2008年から現在の鍋島達弥教授の研究室に移り、超分子化学の研究を行っています。

——これまた違う領域ですね。

**山村** どうせ新しいことに取り組むならと、昔の研究分野はあえて避けていました。しかしいろいろ勉強しているうち、学生時代にやっていた元素科学の手法を活かして、面白いものができるという確信が湧いてきました。

——具体的には？

**山村** リンを超分子のユニットに使おうということです。 $\pi$ 造形領域では、おわん状に曲がった $\pi$ 電子化合物が注目されていますが、これは超分子化学分野でも優れたモチーフです。炭素のみの骨格で曲がった構造を作るのは工夫が要りますが、 $\pi$ 電子化合物にリンなどの高周期元素を組み込むと、自然に平面から外れた構造をとります。高周期元素は $sp^2$ 混成軌道を作りにくいことが要因です。



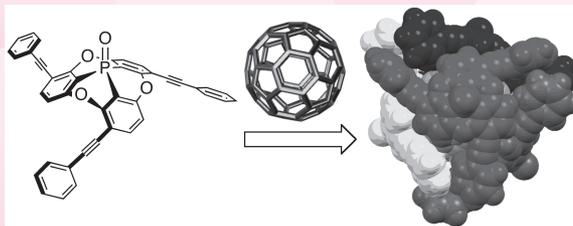
リン原子が入ると、全体が立体的に反る

——トリアリールアミンは平面構造ですが、トリフェニルホスフィンでは三角錐状ですね。

**山村** これを利用して、ホスファングレンの誘導体をデザインしました(下図)。

——合成は難しいのですか？

**山村** ほとんどのステップは高収率で進み、グラムスケールで合成可能です。これはとても重要です。で、ここにフェニルエチニル基を3つ導入したところ、フラーレンをきれいに包接することがわかりました(*J. Am. Chem. Soc.*, 138, 14299 (2014).)。



——美しい構造ですね。フェニルエチニル基の側鎖には、どのくらい検討してたどり着いたのですか？

**山村** 苦勞の末に……と言いたいところですが、実は最初に作ったものでうまく行ったんです。もちろん、ある程度当たりをつけてデザインしましたが、運にも恵まれました。

——なるほど、こういうのはセンスなんでしょうね。この骨格を使って、今後どういう展開を考えていますか？

**山村** ホスト化合物として以外に、ホスファングレン骨格自体のスタッキングも面白いテーマです。たとえば、長鎖アルキル基などを導入すると液晶にならないか、側鎖を工夫して機能性集積体を作れないかなどなど、この領域で追求してみたいです。また、たとえば酸素原子を他の元素に変えることで、ボウルの深さを調整できないかなど、やってみたいことがたくさんあります。

——とても「筋のよい」化合物という感じがしますね。今後の成果に期待しております。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとしてπ造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧ください。  
<http://pi-figuration.jp>



右から3番目が上田博士

## 重水素が引き起こすスイッチング

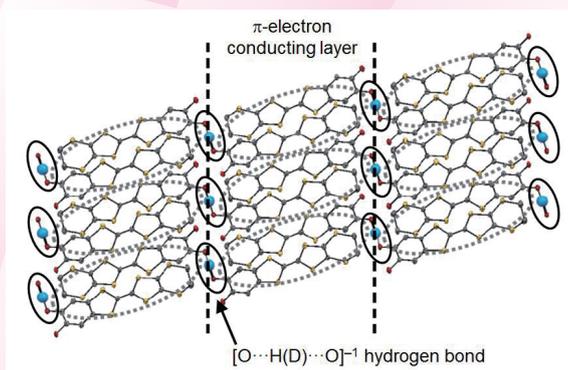
上田 顕 博士(東京大学)

——最近の研究成果についてお聞かせください。

上田 一番のヒットは、水素結合による電気伝導性や磁性のスイッチング現象を見つけたことです (*J. Am. Chem. Soc.*, 136, 12184 (2014))。これまで知られていなかった現象です。

——具体的にはどのような？

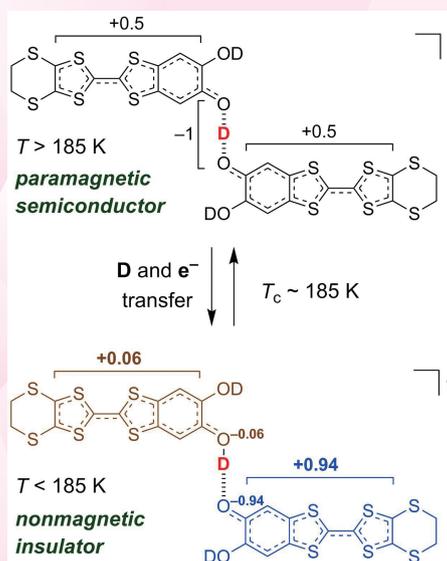
上田 我々が作ったのは、テトラチアフルバレン(TTF)とカテコールが縮環した化合物です。こちらを電気化学的に酸化しながら結晶化させますと、水素結合を介して積み重なったような結晶が得られます。有機伝導体は2成分から成るものがほとんどで、普通は伝導層の間に、電子受容分子や無機アニオンがあります。しかしこれは、水素結合を用いた単一のユニット構造から成る伝導体で、大変ユニークです (*Nat. Commun.*, 4, 1344 (2013).)。



——有機伝導体の新しい形式を見つけたわけですね。

上田 そうですね。水素結合と伝導層、つまり物性の間に何らかの相互作用があるのではと考え、続いて、この水素結合の水素を重水素に置き換えてみました。すると、室温では水素体と同じ物性を示したのですが、 $-90^{\circ}\text{C}$ くらいまで冷やすと突然半導体から絶縁体へ変化し、磁性の方も常磁性状態から非磁性状態に変化しました。

——重水素を入れることでどういふ変化が起きたのでしょうか？



上田 放射光X線を用いて解析してみたところ、重水素が一方の酸素に偏って、同時にTTF骨格間で電荷の不均化が起きていることがわかりました。

——新しい現象ということで、反響は？

上田 JACS誌の「スポットライト」に選出された他、科学技術振興機構の運営するウェブサイト「サイエンスポータル」では、「固体有機材料のブレークスルー」と評していただきました。

——素晴らしい成果を引っさげてのπ造形科学参入ですが、この領域でやってみたいことは？

上田 まずは、新物質開発という観点から、分子の構造を変えた時どういふスイッチングになるか。さらに、将来の応用展開を見据えて、結晶ではなく膜状態での物性にも興味があります。また、理論計算による検証も重要ですね。すでに、メンバーと共同研究の話が持ち上がっています。この領域は、分子集積体に強い人が多く、私の目指している方向に近いですし、若いメンバーも多い。とても楽しみにしています。

もっと詳しく → <http://pi-figuration.jp>