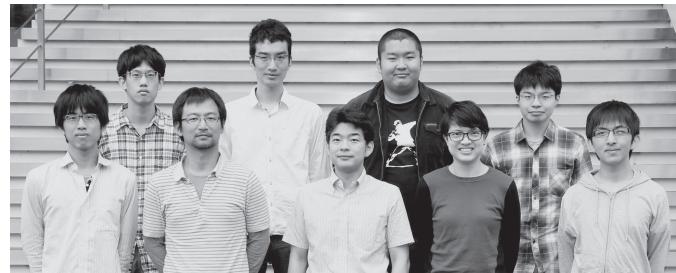


文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」
 領域番号2601(平成26~30年度)



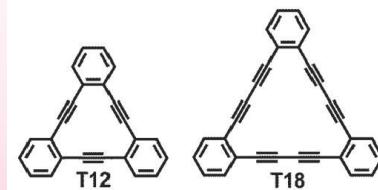
「美しさ」から機能へ 久木一朗 博士(大阪大学)



久木一朗博士(前列左から2番目)と研究室メンバー

——久木さんの研究テーマは、いわゆる自己組織化ということでしょうか。

久木 はい。モチーフとしているのは、ベンゼン環と三重結合から成る、三角形分子です。大学院まで在籍していた戸部義人先生のところでこうした化合物の合成研究を行なっていたのですが、助教になったところで、今度はこうした分子を並べる仕事、超分子化学に取り組んでみようと考えました。



——意図したところは?

久木 これらの化合物は、珍しい構造の金属錯体、トポケミカル反応など特徴的な性質を示します。これらをきちんと並べることで、機能を引き出していきたいという意図でした。やはり結晶には惹かれるものがありましたし。

——惹かれるというと?

久木 オングストロームオーダーで原子の配置を決められ、相互作用なども解明できますので。あと、分子構造から結晶の構造を予測することは非常に難しく、研究のしがいがあります。

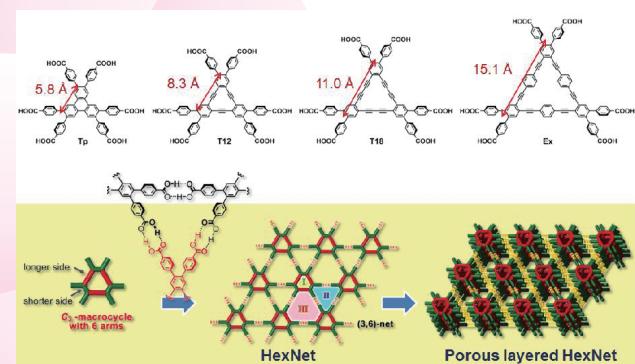
——どのような結晶を目指したのですか?

久木 三角形分子を、カルボン酸を介した水素結合で配列させたネットワーク型構造です。もともと教員になるときのプロポーザルで考えていた構造ですが、なかなかうまく行きませんでした。骨格とカルボン酸の間にベンゼン環をはさむことで溶解度が上がり、10年越しで実現にこぎつけました。

——構造が見えた時はやはり感動しましたか?

久木 もう、背筋がぞつとするような感覚がありました。やはり、綺麗な構造を見ると無条件に感動します。実際、エッシャーの

絵からインスピレーションを得るようなこともありますし、美しさというのは大きな鍵です。もちろん美しさだけでなく、機能を目指していくかねばいけませんが。



——機能としてはどのようなことを考えていますか?

久木 三角形分子は平面のネットワークを作り、それが3次元方向に相互貫入せずに積層した構造をとります。結晶化の後は溶媒分子を含んでいますが、これを抜いていくと積層の仕方が変わり、最後はぴったり重なったチャネルになります。ここに、例えば二酸化炭素などの分子を吸着することがわかっています。

——ガスの吸着はPCP/MOFの研究などでもよく行なわれていますね。

久木 我々のネットワークは3種類の空孔を持つという特徴があり、その大きさを制御できるという特性がありますので、ガス吸着にとどまらない機能を目指したいと思っています。たとえば、アルカンの蒸気を吸着させ、選択性を出せないか、TTFやフラーレン、A01班の方が作っているような機能性分子をこの空孔内に整列させられないかというテーマで、いくつか共同研究も始めています。

——美しいネットワークの新たな可能性が引き出されることを、楽しみにしています。どうもありがとうございました。

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下さい。
<http://pi-figuration.jp>



武田 洋平博士

リンと π の新たな可能性

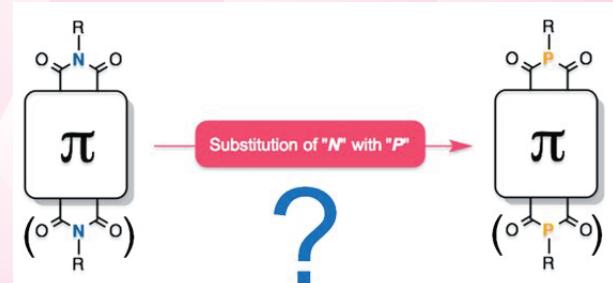
武田洋平 博士(大阪大学)

——武田さんが現在の分野に入ったのは？

武田 大学院時代はフッ素導入反応の開発をしていたのですが、ここで作った化合物に、青く発光するものがあり、これが興味を持つきっかけになりました。留学から帰ってきて以降、反応開発と並行してリン化合物の研究を開始しています。

——どのような？

武田 ホスホールなど、他すでに研究されている分野への参入はしたくなかったので、新しいユニットの開拓を目指しました。結果、ジケトホスファニル化合物と名付けたユニットを見つけ、研究を進めています。芳香族ジイミド化合物の、窒素をリンに変えてみたらどうなるかという発想です(*Chem Eur J.* 2014, 20, 10266.)。



——芳香族ジイミドは有機半導体などでよく見かける骨格ですが、リンに置き換えたものはあまり研究されていない？

武田 調べてみましたが、ほとんど研究例はありませんでした。しかし合成も比較的簡単で、熱的にも安定です。リン原子を酸化してオキシドとしたり、遷移金属へ配位させたりなど多くの化学修飾ができるので、電子状態の制御も可能です。

——その他、リンならではの特徴はありますか？

武田 まず $\sigma^*-\pi^*$ 超共役により、電子受容性が向上していることがわかっています。またリン原子は窒素の場合と違い、ピラミッド型の配置をとります。しかもこのピラミッド構造は反転障壁が11.7kcal/molとアミン並みに低く、室温でも容易に反転しま

す。

——リンのピラミッド構造は反転しないのが常識ですが、これは簡単に反転するのですね。

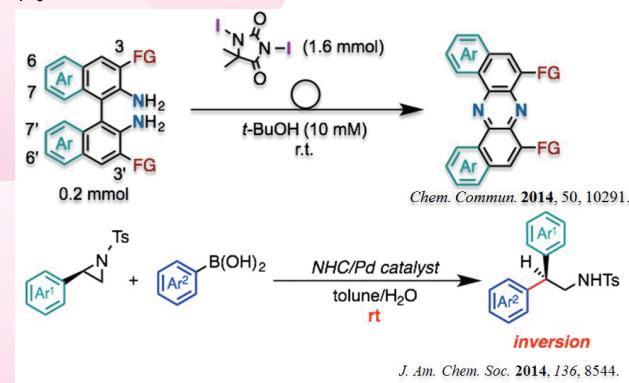
武田 有機リン化合物で、こうした前例はほとんどないようです。反転の遷移状態が、カルボニル炭素との2p-3p共役によって、安定化されているためと考えています。こうした「しなやかな」特性を活かしていきたいですね。例えば、圧力をかけるとスタックの状態が変化することなどを期待しています。

——物性面ではどうですか？

武田 低温で発光するものが見つかっています。大きなストークスシフトを示すのですが、今のところ寿命などから蛍光であろうと考えています。基礎的な物理化学的研究と合わせ、こうした現象の解明を進めていきたいと思っています。

——その他の研究は？

武田 こうしたリン化合物の他、芳香族アミンの酸化によるヘテロ環の合成など、 π 電子化合物の合成法開発も進めています。



——いずれも使いやすそうな反応ですね。

武田 π 電子化合物はもちろん、生理活性化合物などの合成にも、広く使っていただきたいと思っています。こうした方面からも、領域メンバーと協力していけばと思われます。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>