

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)



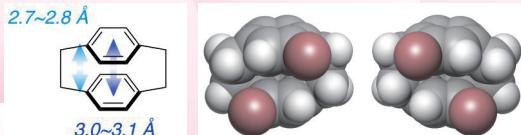
π造形科学 NEWS Vol. 21

「段違い」のπ電子

森崎泰弘 博士(関西学院大学)

——森崎さんのπ造形でのテーマは「面性不斉分子で彩る光学活性段違いπ造形」という、ユニークなタイトルです。

森崎 現在、[2.2]パラシクロファンを骨格に有する光学活性化合物の合成に注力しています。この骨格に発光性のπ共役系や芳香環を導入すれば、多彩な円偏光発光が自在に得られます。シクロファンの「積層構造」=「段違い構造」を活かした光学活性二次構造が重要な役割を担っていると考えているため、この名をつけました。



[2.2]パラシクロファン。置換基により、面性不斉を発現する

——シクロファンというモチーフは珍しいと思いますが、これを用いようと思ったきっかけは何だったのでしょうか？

森崎 一言で言えば閃きです。助教になり、オリジナルの研究テーマを考えていた時に、ふとシクロファン骨格を持ったホスフィン配位子の存在を思い出し、このユニークな構造と共役系を組み合わせれば面白いと考えつきました。

——具体的には？

森崎 シクロファン骨格を一つ共役系に導入すれば、二つのπ電子系が空間を介して近距離固定されます。これらはそれぞれが独立したフロンティア軌道を有し、ここでエネルギー・電子のやりとりが可能になります。空間を介しても、結合型と同じように繰り返し単位の増加に伴いスペクトルが長波長シフトします。これをスルースペース共役と呼んでいます。

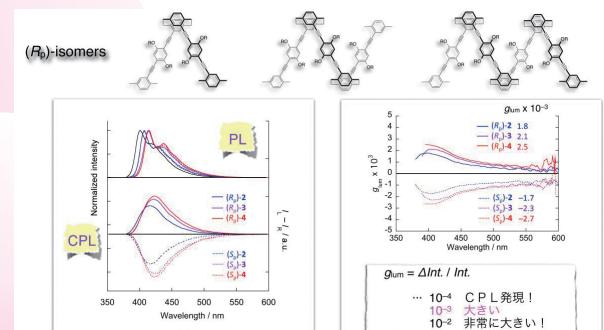
——面性不斉と物性はどう関わるのですか？

森崎 キラルなシクロファンを組み込んだポリマーの円二色性スペクトルには、積層π電子系のπ-π*遷移に由来する吸収部位に明確なコットン効果が観られます。キラルなポリマーからは



森崎泰弘博士（中央）

明確な円偏光発光が観られました。これは面性不斉分子が円偏光を発した初めての例です。



オリゴマーの構造とその円偏光発光スペクトル

——この系の展開は進んでいますか？

森崎 光学活性高次構造を固定した分子がよいのではという直感で、8の字構造を構築したところ、予想を上回る優れた物性値を示してくれました。デンドリマーとの組み合わせなどにも展開を進めています。

——π造形領域内で共同研究は行なわれていますか？

森崎 円偏光発光発現のメカニズムを明らかにすべく、長田さんとの共同研究でスパコンを用いた理論的解明に取り組んでいます。また、山本さんと共にマイクロ球体への応用を図っている他、多くの共同研究が動いています。大量合成もできますので、どんどんこの骨格をメンバーに供給していきたいと考えております。

——モチーフがユニークなだけに、組み合わせで面白いものが出てきそうです。

森崎 低分子・巨大分子・高分子・ゲルなど、すべてのサイズに対応でき、残すは集合体です。集合体にすることで、円偏光発光特性値が100倍向上する系も見つかっておりますので、こちらの展開を期待しています。

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下さい。
<http://pi-figuration.jp>

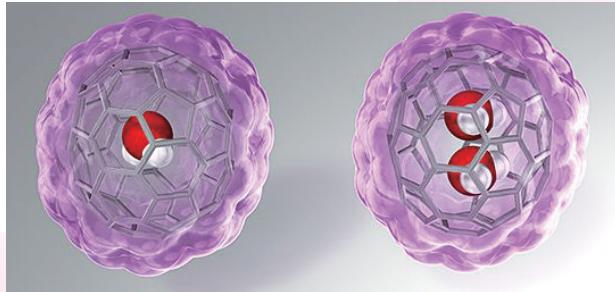
研究ハイライト

フラーん内部空間の可能性を拓く

村田靖次郎 博士(京都大学)



村田研究室のみなさん



1個ならびに2個の水分子を内包したC₇₀の構造

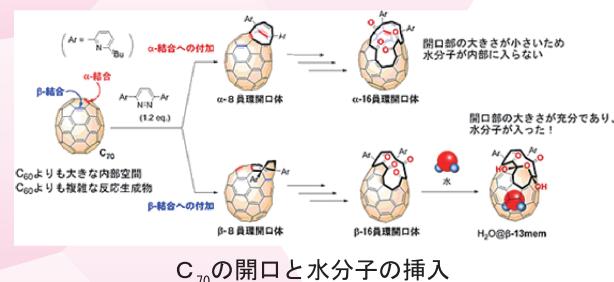
フラーんの内部空間に、各種の原子やクラスターが閉じ込められた「内包フラーん」という一群の物質が知られています。内包された原子は、外部空間から切り離されて存在するため、独特の振る舞いを示す他、内包フラーん自体も通常のフラーんとは異なる反応性・電子的特性を示すため、有機薄膜太陽電池の材料などとして応用が期待されています。

本領域メンバーである村田靖次郎博士らのグループでは、中空のフラーんに対し、数段階の化学反応によって大きな穴を開け、内部に小分子を取り込ませた上で、再び穴を閉じるという研究を行なっています。

この手法は「分子手術」と名づけられており、これまでに水素分子や水分子をC₆₀内に取り込ませた化合物の合成に成功しています。分子手術法では、他の方法では難しい小分子の封入が可能である上、まとまった量を合成できます。このため、通常は難しい、外界から切り離された単分子の観測に、大きな貢献を重ねてきました。

村田グループではH₂O@C₆₀合成の後、より広い内部空間で水分子の運動が観察できることを期待し、C₇₀への水分子封入に挑みました。しかしC₇₀は対称性が低いため、反応位置による異性体が生じること、生成物の構造解析が難しいことなど、C₆₀の場合にはない苦労が伴います。

実際に、C₆₀に穴を開けた手順をC₇₀に適用したところ、最初の段階での反応位置が異なる2つの異性体が得られました。こうして穴を開けた2つの化合物に、それぞれ水分子の封入を試みたところ、一方にはほとんど水分子が入らず、もう一方には収率86%で水分子を内包したものが得られるという意外な結果が得られました。同じ13員環ですが、開口部のサイズが違っていたと見られます。この後、開口フラーんの穴をふさぐ反応を行い、目的のH₂O@C₇₀が得られました(*Nature Chem.*, DOI:10.1038/nchem.2464)。



C₇₀の開口と水分子の挿入

X線結晶解析の結果などから、C₆₀の場合と異なり、C₇₀内部で水分子が振動運動していることが示唆されています。これだけでも大きな成果ですが、ここからさらに思わぬ発見がありました。実験を担当していた博士課程学生の張銳君が、高速液体クロマトグラフィーでの分析中、H₂O@C₇₀以外にもうひとつ小さなピークがあることに気づいたのです。分離してみた結果、これは水2分子が封入された、(H₂O)₂@C₇₀であることがわかりました。

NMRによる観測結果から、C₇₀内部空間に閉じ込められた2分子の水は、水素結合によって二量体を形成していることが明らかになっています。今まで難しかった、水2分子だけの相互作用観測がこれによって可能になるため、さらに詳しい挙動の解明が期待されます。また、内部空間を活用した新たなフラーんの物性開拓にも、今までにない可能性が開けてきそうです。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>