

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. 40

3成分を自在につなぐ 灰野岳晴 博士(広島大学)

——カリックスアレーンによる分子認識が研究の柱のひとつと伺っています。

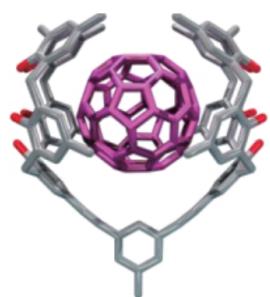
灰野 広島大学に助手で赴任したときから取り組んでいます。その当時は水酸基の官能基化ばかりが研究されていましたが、僕らは鈴木一宮浦反応を利用してアッパーリムの官能基化にてをつけだしたと思います。これにより、アッパーリムの拡張による空孔の分子認識ができるようになりました。カリックス[5]アレーンで選択的にアッパーリムを官能基化したのは、我々が最初です。

——カリックスアレーンの魅力はどのあたりにあるのでしょうか？

灰野 やはり芳香族に囲まれた空孔ではないでしょうか。そこに分子を包接させることで、いろいろ面白い選択性を見つけ出すことができました。不斉選択性やフラーレンの構造を見分けるなど、面白いものを見つけています。

——フラーレンを見分けるというのは？

灰野 フラーレンはカリックスアレーンに、スタッキングに伴うファンデアワールス相互作用によって包接されます。したがって、構造の相補性が非常に重要です。僕らは、高次フラーレンも含めてフラーレンの形を選択的に認識することに、世界で初めて成功しました。



フラーレン-カリックスアレーン複合体

——展開はどうのように？

灰野 フラーレンのような丸いものをまっすぐ並べるのは難しいですが、どうすればいいか考えているうちに、超分子ポリマーに



灰野研究室のみなさん

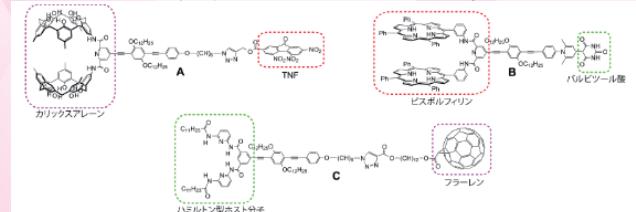
行き着きました。これにより、フラーレンをまっすぐ、あるいはハニカム状に配列することができるようになりました。

——最近の成果を教えてください。

灰野 3種のモノマーを単に混合するだけで、自発的に決まった繰り返し構造ができあがる超分子ポリマーを創出しました(*Nature Commun.* 8, 634 (2017))。複数の分子がお互いの構造を認識して選択的に会合体を形成する現象はよく知られていますが、超分子ポリマーで三成分の配列を制御したのはこれが初めてです。

——どのような工夫があったのでしょうか。

灰野 カリックスアレーン-フラーレンに加え、ビスピルフィリン分子クレフトと、ハミルトン型ホスト分子の、3種のホストゲスト系を組み込んだ单量体を設計しました。分子クレフトはトリニトロフルオレノンなど電子不足の分子を、ハミルトン型ホスト分子はバルビツール酸誘導体を選択的に捕らえます。



——原理は簡単でも、実験は難しかったのでは？

灰野 やはり、モノマーを分離精製するのが一苦労でした。得られた化合物を混合することでポリマーができるのですが、その構造を原子間力顕微鏡などで観測するのは非常に大変で、サンプルの調製にかなり条件検討を行いました。

——今後、π造形領域でやってみたいことはありますか？

灰野 π造形は融合研究領域ですので、超分子ポリマーの機能創成に向けた共同研究をしたいと思っています。特に、超分子ポリマーの電子機能に関する情報は全くないので、これを明らかにできれば面白いかなと思っています。

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

「ガラス化」する電子 橋本顕一郎 博士(東北大学) 上田顕 博士(東京大学)

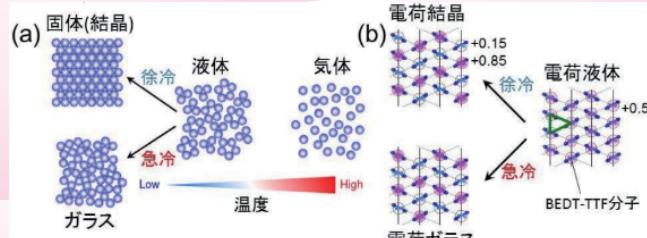


橋本顕一郎 博士(左)、上田顕 博士(右)

ガラスという言葉は、一般的な意味合いで、科学用語としての意味合いが異なる単語の一つです。一般には、ケイ酸塩を主成分とした透明で硬い物質を指しますが、科学用語としては非晶質の固体全般を意味する用語として用いられます。また、科学用語として「ガラス状態」といった場合は、結晶性の固体と同様に流動性を持たないけれど、液体のように無秩序に原子あるいは分子が並んでいる状態を指します。

近年になり、原子や分子ばかりではなく、電子もまた液体や固体、ガラス状態になることがわかつてきました。電子同士の反発が強いある種の有機導体では、なるべく電子同士がお互いに避け合うように配置した方がエネルギー的に安定であるため、ある温度で電子が周期的に配列した「結晶」状態を形成します。ただし高温では電子は自由に動き回っているので、その状態は「液体」状態とみなすことができます。一方で、電子がランダムなまま凍結した状態は、電子によるガラス状態、すなわち「電荷ガラス」ということになります。

このほど、本領域の橋本顕一郎博士(東北大学)及び上田顕博士(東京大学)らは、この電荷ガラスが形成されるメカニズムを解明しました(*Science* 357, 1381 (2017))。単純にいえば、有機固体中の電子のガラス化現象は、構造ガラスと同様に、急冷によって結晶化が妨げられることで起こるというものです。



電荷ガラスとなる系は、上田博士の所属する森初果教授の研究室で、20年ほど前に初めて発見されました。BEDT-TTF分子が三角形に配列した結晶構造を持つ化合物の一群が、こうした

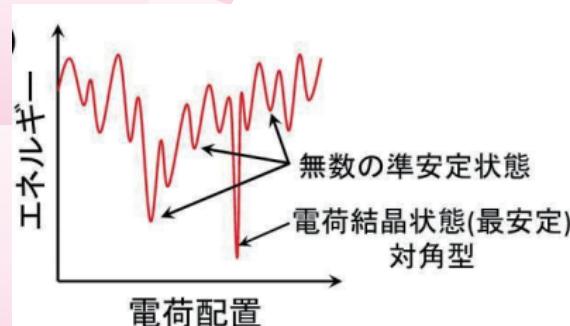
性質を示します。

これらの物質は温度を下げていくと、電子同士のクーロン反発が強くなり、ある温度で電子が規則正しく整列し、動けなくなる電荷秩序(電子結晶)と呼ばれる絶縁体状態に相転移します。

しかしこの相転移は、試料を急冷すると抑制されることが研究当初から知られていました。ごく最近になり、急冷によって電子結晶状態が抑制された状態は、電子のガラス状態として理解できるのではないかという提案がなされました。

「電子のガラス化現象が他の構造ガラスと多くの類似点を持つことに気づいた後は、これまでの研究結果の意味するところが謎解きのように明らかになり、大きく研究が進展しました」と橋本博士はコメントしています。

今回の研究により、電子が三角形に配列していると様々な電荷配列パターンが存在でき、その拮抗がガラス化に重要な役割を果たしていることが分かりました。様々な電荷配列が混ざり合った状態は無数の準安定状態を持っており、急冷により本来最も安定な結晶状態に転移できなくなり、電荷ガラス状態になることが分かりました。



今後は、基礎物理学としての電荷ガラスの研究だけでなく、応用物性も見据えた研究展開を考えていることです。見えてきた電子の新しい姿に何が隠されているのか、今後の展開に期待が集まります。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>