

広 告

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)



新たな量子状態を追う

清水 康弘博士(名古屋大学)



清水 康弘博士

——清水さんのこれまでの研究テーマは？

清水 学生時代は京都大学の有機物性化学研究室に籍を置き、幾何学的なフラストレーションのある磁性体や超伝導体について、NMR等を用いた物性研究を行ってきました。その結果、スピンが量子揺らぎによって秩序化(固化)しない、量子スピン液体(QSL)を発見することができました。名古屋に来てからは、有機系に限らず、固体NMRの威力を最大限に生かして、局所電子構造の観測を通じた物性開拓を行っています。

——現在の主な研究テーマを教えてください。

清水 三角格子をはじめとしたフラストレート系物質を対象として、スピン・軌道・電荷の自由度が絡み合って複雑で非自明な基底状態に落ち込んでいく様子をNMRでミクロに調べています。圧力・歪・高磁場といった外部刺激によって、磁気秩序からQSL、ディラック半金属、超伝導に至るまで多様な相転移を誘起させながら、物性を支配する準粒子の性質を明らかにしようと/or>しています。

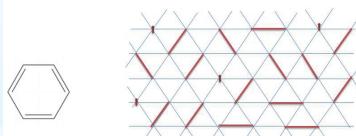


図1. ベンゼンと量子スピン液体における共鳴原子価状態のひとつ。矢印は、 $S = 1/2$ のスピノン励起を表す

——QSLについて、今までの研究の流れを簡単にご教示いただけますでしょうか。

清水 QSLはL. Paulingのresonating valence bond(RVB)のアイデアに端を発し、その実現は長年物質科学の主要なテーマでした。しかし、有機物質でフラストレーションに注目した研究ではなく、三角格子物質の物性は未開拓でした。もともとなぜ三角格子の有機超伝導体の転移温度は低いのかという疑問から研究を始めましたが、隣接する絶縁相の基底状態を突き詰めて調べた結果、QSLの発見に至りました。何も相転移の起きない

「無」の状態がQSLと思われがちですが、QSLの特徴は、マクロな数の量子エンタングルメントに起因した分数化励起の存在です。それをいかにして観測するかが現在の重要な課題です。

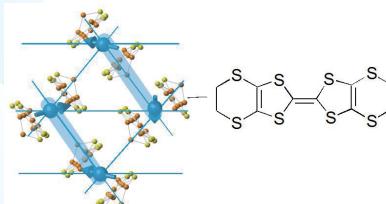


図2. BEDT-TTF分子二量体が三角格子をつくるカチオンラジカル塩の結晶構造とスピンー重項状態の模式図

——こうした研究に、独特の苦労などはありますでしょうか。

清水 QSLは新しい量子状態なので、どのような実験結果が得られればQSLを見たことになるのか、まだ明確な解がない状況です。しかし、量子コンピュータへの応用が提案され、世界でQSL研究の競争が激化しています。解釈に悩んでいるうちに競争に負けることもしばしばありますが、あせらず質の高い結果を残すことが重要と考えています。

——今回、「縮重π電子系の異方的構造制御と機能化」というタイトルで、π造形科学に参加されました。

清水 スピンや軌道状態が縮退している系では、ちょっと歪を加えるだけで、劇的に状態が変化し、巨大な磁気的・電気的な応答を示す可能性があります。分子間相互作用を異方的に制御することで、π系に特有の相転移や機能性を見つけたいと考えています。

——今後、π造形領域でやってみたいことは？

清水 すでに、プラシデスさんや中野さんと共同研究を始めています。みなさんの研究を拝見し、お椀やベルト型分子をはじめとした、分子の内部自由度の多様性に驚いています。みなさんとの交流を通じて、周期構造のある結晶や電子物性の枠にこだわらない量子物性を考えるきっかけになればと思います。

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

2工程のマジック

畠山 琢次博士(関西学院大学)

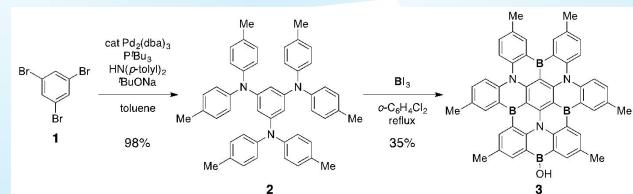


畠山研究室のみなさん

芳香族化合物の新たな機能を引き出す方法として、ヘテロ元素を組み込むのは極めて有力な手法であり、これまで多くのアプローチがなされてきました。中でもホウ素は、 π 電子系全体に大きな電子的擾動を与えることができるため、大変有望です。しかし、含ホウ素芳香環の合成手法はまだ十分開拓されておらず、このため物性面にも研究の余地が多く残されています。

本領域の畠山琢次博士は、ホウ素と窒素、あるいは酸素を組み込んだ多環式芳香族化合物の合成法を開発しています。中でも、分子内タンデムFriedel-Crafts型反応によって複数のC-B結合を一挙に形成する手法は、短工程で多環式骨格を構築できるため、非常に有力です。こうして作られた化合物には、優れた発光特性を示し、有機EL材料などとして有望視されるものがいくつも見つかっています。

そして今回同グループでは、分子間反応と分子内反応を連続的に進行させることによる、ヘテロナノグラフエンの究極の短工程合成というべき手法を開発し、アメリカ化学会誌に報告しました(*J. Am. Chem. Soc.* DOI: 10.1021/jacs.7b10578)。下図に示す通り、市販の化合物1からわずか2段階で、14もの環を持った化合物3が一挙にできあがるというものです。炭素と水素のみからなるナノグラフエンも含め、市販の化合物からわずか2工程でこうした骨格を構築した例は、これが初めてと見られます。

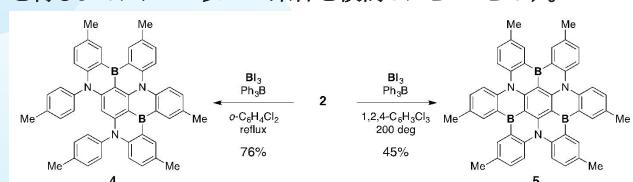


14環性ヘテロナノグラフエンの合成

分子間反応に成功したのは「電子密度の高い基質を用いたことに加え、こうした反応によく用いられる三臭化ホウ素(BBr₃)に代えて、反応性の高い三ヨウ化ホウ素(BI₃)を用いたことがポイント」(畠山博士)とのことです。ただし、この反応で副生するヨウ化水素(HI)は還元力が高く、C-N結合を切断して目的物の収率を低下させてしまいます。かといってHIを完全に除くとBI₃の活性が低下してしまうため、高沸点溶媒中で加熱還流することで、ヨウ化水素を低濃度に保つ工夫をしたことが、好結果につながりました。

またこの条件では4ヶ所にホウ素が導入されていますが、これを3ヶ所あるいは2ヶ所に留める方法も検討されています。結局、トリフェニルボラン(Ph₃B)の添加がよい結果を与えており、これはブレンステッド塩基としてHIを除く他、BI₃との間のSchlenk平衡によって、徐々にBI₃を供給する役割があるのではないかと推測されています。最終的にたどり着いた結果だけ見るとシンプルな条件と見えますが、生成物の溶解度が低く、ロスなく単離するのが難しいなどの問題もあったため、再現性の高い結果を得るまでには100以上の条件を検討したとのことです。

またこの条件では4ヶ所にホウ素が導入されていますが、これを3ヶ所あるいは2ヶ所に留める方法も検討されています。結局、トリフェニルボラン(Ph₃B)の添加がよい結果を与えており、これはブレンステッド塩基としてHIを除く他、BI₃との間のSchlenk平衡によって、徐々にBI₃を供給する役割があるのではないかと推測されています。最終的にたどり着いた結果だけ見るとシンプルな条件と見えますが、生成物の溶解度が低く、ロスなく単離するのが難しいなどの問題もあったため、再現性の高い結果を得るまでには100以上の条件を検討したとのことです。



2種のナノグラフエン合成

今回合成された化合物のうち、上図の化合物4は高色純度の青色の熱活性化遅延蛍光を示すため、有機ELの発光材料として有望であり、すでに企業との共同研究が進んでいます。この反応は、さらに広い π 共役系を持ったものや、3次元的 π 共役系への適用も検討されているとのことで、今後も優れた化合物の出現が期待できそうです。

将来的には、基板に塗布したポリマーにBI₃を作用させることで、ホウ素ドープグラフエンを作るような可能性も考えているとのことです。この反応を起点に、今までにない含ホウ素芳香環の世界が、大きく広がりそうです。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>