



π造形科学 NEWS Vol. 44

研究ハイライト 結晶化する dendriマー 山本洋平 博士(筑波大学) アルブレヒト建 博士(東京工業大学)

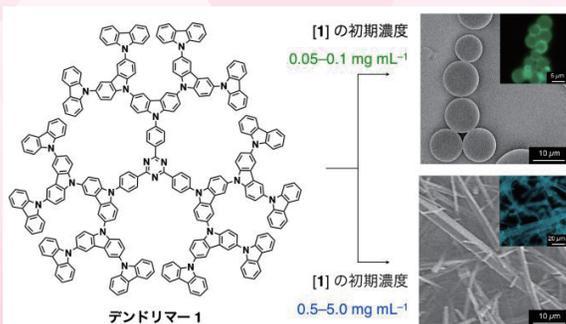


山本博士・アルブレヒト博士

樹木のように枝分かれを繰り返した形の高分子である dendriマーは、一定のサイズに多数の官能基を含んだ特徴的な構造をとり、その形状を生かしたさまざまな応用が期待されています。本領域A01班のアルブレヒト建博士も、 dendriマー研究に取り組んでいる一人です。

同博士は、カルバゾールを基本単位とした、剛直な骨格の dendriマーを合成しています。これは、外層ほど電子豊富という電荷密度勾配をもち、その特性を利用した熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の創成など、広く研究が進められています。

一方A02班の山本洋平博士は、自己組織化によってπ共役高分子がマイクロサイズの球体を形成することを見出し、これが優れた光共振器として働くことを報告しています(ささやきの回廊現象)。そこで、アルブレヒト博士が自分の dendriマーをここに適用できないか、と提案して共同研究が始まりました。



dendriマーの構造(左)と、濃度による生成物の形状の変化。右上がマイクロ球体、右下がファイバー状結晶

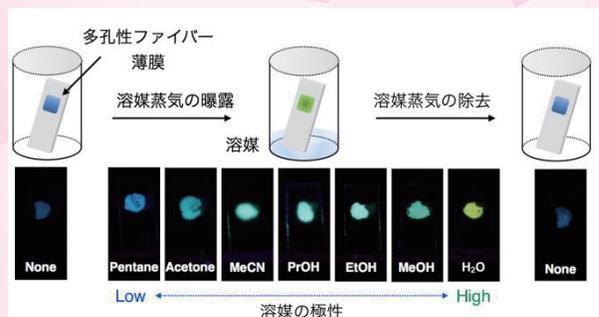
しかし、球体を形成させるべく濃度を変えて実験を行っていたところ、驚くべきことにこの dendriマーが、ファイバー状の結晶として析出してくる条件が見つかりました。多くの場合 dendriマーはアモルファス性が高く、結晶化する例はごくわずかし知られていません。ただし、この結晶は太さ数マイクロメートルのファイバー状であったため、通常のX線結晶解析は困難と考

えられました。

そこで山本博士は、X線結晶解析の専門家で、同じ研究科に属する西堀英治博士にこの解析を依頼しました。西堀博士は、単結晶X線回折によって結晶格子を決定し、さらに遺伝的アルゴリズムによる粉末X線回折パターンのシミュレーションなどを駆使して、最も確からしい構造を導き出すことに成功しました。

その結果、この結晶は dendriマーが並んだシートが積み重なった構造をとっており、長軸方向にチャンネルを有していました。表面積が650m²/g、体積の約71%が空隙という、有機分子としては極めて特異な結晶構造です。

さらに、山本博士が訪独した際、U. H. F. Bunz博士(ハイデルベルク大学)にこの結晶について話したところから、その応用について共同研究が行なわれることになりました。その結果、この結晶は各種の溶媒蒸気を細孔内部に吸着し、蛍光強度が増大することが示されました。蛍光を消光してしまう三重項酸素を、溶媒蒸気が結晶内から追い出すためと考えられます。また、溶媒の極性によって蛍光色が変わるため、溶媒の種類も識別可能であり、化学センサーとして有望なものです。



この論文(*Chem. Commun.* 10.1039/C7CC09342J)は4ページながら中身が濃く、読み応えがあります。偶然の発見を、人と人とのつながりによって大きく発展させた、本領域ならではの研究といえると思います。

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ください。
<http://pi-figuration.jp>

研究ハイライト 芳香族のアヴァンギャルド

齋藤雅一 博士(埼玉大学)



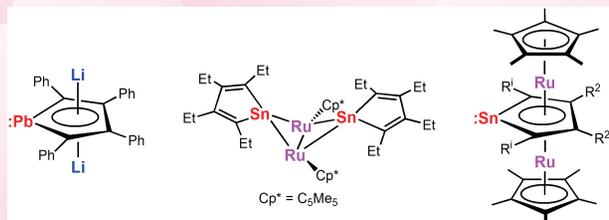
齋藤雅一 博士

どの学問分野にも、王道を行く人があり、最前線を行く人がいます。ある分野の極限に挑み、その境界線を押広げようとする人がいるからこそ、その分野は豊かさを増します。

齋藤雅一博士は、芳香族化学におけるフロンティアを走る一人です。スズや鉛などの重元素を含んだ芳香環をいくつも合成し、この分野で世界をリードする成果を挙げています。そして今回、こうした重元素を含んだ5員環を配位子とした錯体——いわば「重いメタロセン類」の合成についてまとめたパーソナルアカウントが掲載されました (*Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 160)。

——今回の論文は、齋藤さんの研究の集成といえるものかと思いますが、思い入れのある化合物といえばどれでしょうか？

齋藤 一つ一つの化合物の誕生に深い思い出がありますが、研究の新しいページを開ききっかけとなった化合物に思い入れがあります。まずは、この研究の最初の大きな成果であるジリチオスタンノール、論文が*Science*誌に掲載されたジリチオオプンボール、さらには、当研究室で生まれた初めての遷移金属錯体であるバタフライ構造をもつ二核ルテニウム錯体です。トリプルデッカー型錯体の合成に成功した時には、やっと思い通りに、との安堵の気持ちが大きかったです。

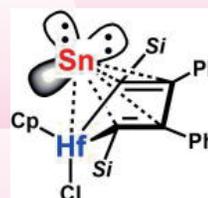


ジリチオオプンボール(左)、バタフライ型二核ルテニウム錯体(中)、トリプルデッカー型錯体(右)

——得られている構造の多彩さに驚きますが、これらはある程度予測できるもののでしょうか？

齋藤 赤面の思いなのですが、ここに載っている多くの遷移金

属錯体が当初期待した構造と少し異なります。やっと思通りになったのがトリプルデッカー型錯体を合成した時で、全く予想外の構造だったのは、プタジエンで安定化されたゼロ価スズ錯体です。一方、スズの系で見られた傾向が鉛の系では顕著になった、といったことは予想通りでした。



プタジエンで安定化されたゼロ価スズ錯体

——こうした研究は、やはり未踏領域へのチャレンジがモチベーションとなっているのでしょうか？

齋藤 はい、教科書に載りそうな、原理原則に関わる分子化学を追求したいと思っています。20世紀初頭のノーベル賞受賞者やGeorge A. Olahのような研究ができないか、と日々悩み、妄想しています。

——今後の展開をどのように考えておられますでしょうか？

齋藤 合成した錯体を用いてこそ実現できる触媒反応や機能性の発見ができないか、と考えています。しかし、基礎化学しか研究してこなかった自分には大変困難な目標なので、多くの共同研究者の知恵をお借りして進められないか、と思っています。

——究極的に、このような化合物を作りたい、こうしたことを実現したいといったことはありますか？

齋藤 典型元素化合物を使って窒素固定を試みたかっただけですが、ごく最近、Braunschweigが*Science*誌に論文を出してしまっただけで、いろいろと作戦を変更する必要が生じました。π電子でできることをσ電子やδ電子で構築できないか、ということも考えています。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>