

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. 52

研究ハイライト

柔らかな光の道 林 正太郎博士(防衛大)

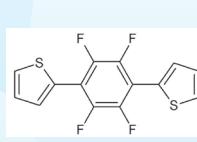


林研究室のみなさん

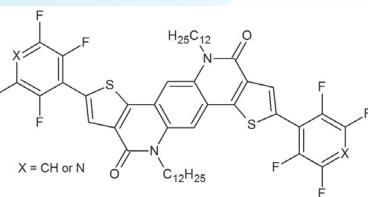
有機化合物の結晶は、硬くもろい固体であり、変形などすることはない——これは長らく疑われることもない常識であり、このことが有機化合物の応用範囲を定める限界のひとつとなっていました。しかし本領域の林正太郎博士は、2016年に柔らかく曲がる「エラスティック結晶」を報告し、この常識を打ち破りました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 2701)。

エラスティック結晶は、細く引き裂いて纖維状にすることができます(*Chem. Eur. J.* 2018, 24, 8507)。また、180度以上曲げてもグラスウールのようにしなるだけで折れることはなく、手を離すと元の形に戻ります。旧来の有機結晶からすれば、全く常識外れの物質です。

エラスティック結晶になるのは、たとえば下図1のような化合物です。チオフェンのイオウ原子とフッ素原子の相互作用により、分子全体の平面性が保たれ、しかもある程度しなやかに動くことが可能です。これが分子同士のすべりを引き起こし、結晶の可塑性につながっていると考えられます。ただし、エラスティック結晶になる化合物の傾向はある程度わかってきてているものの、明確な設計指針はまだなく、試行錯誤を必要とするのが現状です。



1



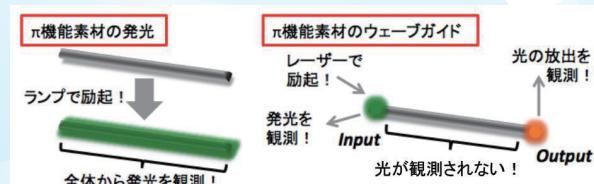
2

こうしたユニークな特性を活かしつつ、機能を持たせた化合物の設計も始められています。このほど林博士らは、「ウェーブガイド」として働く化合物を報告しました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/ange.201810422)。通常の結晶のように全体が発光するのではなく、末端のみから光が放出されるというものです。励

起により発振される発光が閉じ込められ、内部での再吸収が起こることで光エネルギーが変換されるため、こうした現象が起こると考えられます。

今回設計されたのは、左下図2のような化合物です。極めて高い平面性を示すことがわかっているピリドン環を組み込み、適度な溶解性を確保するために長いアルキル鎖を組み込んだデザインです。この結晶は高い柔軟性を示し、160度にまで曲げても折れないことがわかっています(ただし大きくてきれいな結晶を得ることは難しく、これだけで半年近く費やしているということです)。

末端アリール基として、ペンタフルオロフェニル基のものとテトラフルオロピリジル基の2種が合成されました。しかしよく似た構造であるこの両者は、興味深いことに全く異なる光物性を示しました。前者は曲げることで発光色が変化するメカノフルオクロミズムを示したのに対し、後者はウェーブガイドとしての性質を示したのです。これらはトレードオフの関係にあり、ひとつの分子に両方の性質を持たせることはできません。



ウェーブガイドの概念図

わずかな構造の差でこうした違いが生じる原因、結晶構造変化の様子、熱電素子や発光トランジスタといったデバイスへの応用などなど、検討すべきことはたくさんあります。今までほとんど前例のない物質であるだけに、まだまだ思いもよらぬ性質が出てくる可能性もありそうで、大いに先行きを期待したい研究です。

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

二重芳香族性の発見

斎藤 雅一博士(埼玉大学)



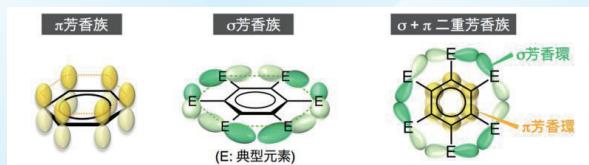
斎藤博士

「芳香族性」という概念は、有機化学の進展に伴って変化し、拡大を続けてきました。7員環、ヘテロ環、メタロセン類、三次元芳香族など、新たな概念の芳香族化合物が現れるたびに、化学の世界は拡大し、隣接分野にも大きなインパクトをもたらしてきました。

そしてこのほど、芳香族化学の世界にまた新たな概念が付け加えられました。本領域の斎藤雅一博士らが発表した、「二重芳香族性」がそれです(*Commun. Chem.* 60 (2018))。

芳香族といえば、 $4n+2$ 個の π 電子が環を成した構造と習います。しかし何も芳香族性は π 電子の専売特許ではなく、十分な相互作用が可能な状況であれば、 σ 電子であっても芳香環を形成可能です。

二重芳香族性については、すでに1979年にSchleyerらがその存在を予測し、1988年にはMartinらが $[C_6I_6]^{2+}$ の合成を報告しました。ヨウ素原子は原子半径が大きいために、隣接したヨウ素の σ 電子同士が相互作用します。ここから2電子を奪えば10電子となって σ 芳香族性を示し、内部のベンゼン環と合わせて二重芳香族性を示すというわけです。しかしこうした化合物の合成例は極めて少なく、詳細な構造解析や系統的な研究はなされていない状態でした。

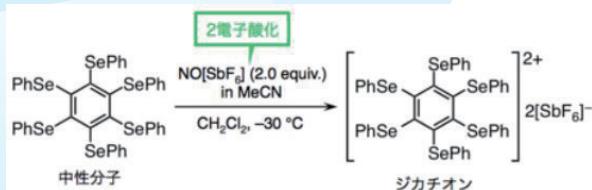


二重芳香族性の概念図

斎藤博士らは新たな二重芳香族化合物を目指し、ヨウ素の代わりにフェニルセレン基を6つ持った化合物 $C_6(SePh)_6$ のジカチオンを合成目標としました。フェニルセレン基が選ばれたのは、合成のしやすさと、セレンの原子半径から十分高い相互

作用を示すと考えられたためです。

酸化剤としては、副生物が気体となって容易に除去できる、ニトロソニウム塩が選ばれました。ただし、酸化が進行しても単結晶を得ることは難しく、対アニオンを変えるなど多くの検討が行われました。結局、助教として赴任した古川俊輔博士がNO(SbF_6)を用いることで、X線結晶解析に耐える結晶の作成に成功しました。「彼の熟練した技と経験に裏打ちされた勘なくして、この成果はなかった」(斎藤博士)とのことで、まさに技術と執念の結晶というべきものでしょう。



2電子酸化による二重芳香族化合物の合成

X線結晶解析の結果、炭素6員環部分は結合交代がなく、ベンゼン環としての性質を保っていました。C-Se結合長はいずれもほぼ等しく、キノイド構造の寄与が小さいことを裏付けています。また中性分子では、周囲の6つのフェニル基が中心ベンゼン環に対して傾いた形であるのに対し、ジカチオンの状態ではほぼ垂直に立っており、セレンの σ 電子同士の相互作用が最大になる配置であることが判明しています。理論計算や ^{13}C NMRによる分析結果も合わせ、この分子は σ と π の二重芳香族性を示すと結論されました。

開始から論文掲載まで10年以上を要したこの研究は、C&ENなど各誌で紹介され、芳香族化学に新たな局面を開く成果として大きな話題を呼んでいます。新たな分野の礎になる論文というのはそう出会うものではありませんが、この研究はその一つに数えられることになるのでは、と思います。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>