

基礎有機化学会 NEWSLETTER

November 2019

Vol. 8



会長挨拶

学会功績賞受賞者紹介

学会賞受賞者紹介

野副記念奨励賞受賞者紹介

研究室紹介

基礎有機化学会HPについて

The Society of Physical Organic Chemistry, Japan

基礎有機化学会会長挨拶



時任 宣博

京都大学化学研究所
物質創製化学研究系・有機元素化学研究領域

時の経つのは早いもので、基礎有機化学会の会長に就任してから1年が過ぎました。学会事務局をご担当頂いた岩本武明先生（東北大院理）をはじめ理事会メンバーならびに顧問・副会長の先生方のご協力のおかげで、学会運営ならびに討論会・協賛事業の支援等、一通りの年間スケジュールを大過なくこなせたかなと思っております。以下に幾つか主な出来事を振り返りつつ、この1年のあゆみをご報告申し上げます。

まずは、会長の交代に伴う学会事務局の移転と立ち上げを行いました。前事務局担当理事の北川敏一先生（三重大院工）と岩本先生の間で綿密な連絡と引き継ぎを行って頂き、無事東北大学での学会事務局活動が開始致しました。その後、例年通りの会員登録、各賞募集、各種支援事業への対応等の事務作業を進めてきましたが、その過程でこれまで利用していたオンラインシステムの更新等の手続きや利用負担金の増額など、岩本先生ならびに事務局スタッフの方には大変お世話になりました。この場をお借りして御礼申し上げます。

そして2019年7月には、昨年の会長挨拶でもご紹介致しました本会と非常に関連深い国際会議であるThe 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18, July 21-26)が、鈴木孝紀先生（北大院理）を組織委員長として札幌にて盛大に開催され、成功裏に終了致しました。本会会員の皆様も多数ご参加頂き、ISNA-18を盛り上げて頂きましたこと、心より御礼申し上げます。

更に、第30回基礎有機化学討論会（2019年9月25-27日）が、久保孝史先生（阪大院理）を組織委員長として大阪国際交流センターにて開催され、多数の会員の参加を得てこの1年の研究成果を発表・議論したのは記憶に新しいところです。

この討論会の二日目に開催しました基礎有機化学会総会では、第2回基礎有機化学会功績賞を小松紘一先生（京大名誉教授）に、第6回基礎有機化学会賞を高田十志和先生（東工大）に、そして第15回野副記念奨励賞を瀬川泰知先生（名古屋大）にお贈り致しますとともに、学会プログラム中には、瀬川先生、高田先生にそれぞれ大変興味深い熱のこもった受賞講演を行って頂きました（各賞の詳細ならびに受賞講演のタイトル等は学会および討論会HPをご覧ください）。今回ご受賞されました先生方の益々のご健勝とご活躍を心より祈念申し上げます。

さらに、学会での学生発表については、多数の審査員の先生方のご協力を得まして、優秀口頭発表賞ならびに優秀ポスター賞を選定し、協賛して頂いた王立化学会論文誌および日本化学会論文誌の冠を付けた賞状と副賞を多くの受賞者に授与することができました。受賞者の皆様には、この受賞を励みにして、基礎有機化学のみならず幅広い化学分野で今後大いに活躍・発展されることを期待しております。

本会が主催する基礎有機化学討論会は、有機反応化学、構造有機化学を広い視点から多角的に議論できる有機化学分野の中心的討論会として益々発展が期待されると思っておりますが、その主力となって頂くのは大学院生をはじめとする若手研究者の方々です。斬新なアイデアや異分野との接点など新しい知識を持ち込んで、基礎有機化学という懐の深い研究分野をより多彩かつ強固なものにするべく、学会並びに討論会を大いに盛り上げて下さい。基礎有機化学分野の発展に向けて、残りの会長任期も微力ながら貢献したいと考えておりますので、会員の皆様のご理解とご協力を是非宜しくお願い致します。

2019年度（第2回）基礎有機化学会功績賞受賞者紹介



小松 紘一

京都大学名誉教授

受賞タイトル

炭素陽イオンならびにフラレン類の極限的構造と物性に関する研究

研究紹介

炭素 π 共役電子系は、有機物質の機能を生み出す最も本質的な構成要素であり、その極限的構造の実現と物性の解明は物質科学の発展の重要な鍵である。小松紘一氏は、革新的かつ明快な概念と独自に開発した手法を用いて、特に陽電荷を帯びた二次元 π 共役系分子種ならびに三次元共役系であるフラレン類の極限的構造の実現に対して挑戦を続け、多岐にわたる究極的課題を次々に解明し、構造有機化学ひいては基礎有機化学の発展に大きく貢献した。

同氏はまず、 π 共役系カルボカチオンの安定化に挑み、陽イオン中心に対して同一分子内に固定された π 電子ドナーによる電荷移動相互作用が大いに有効であることを明らかにした。次いで、共役系を剛直なビシクロ炭素骨格で取り囲むという構造修飾が、二次元環状 π 共役系の物性制御の手段として有効なことを見出した。すなわち、 π 共役系の2p軌道と、これに平行に固定された σ 骨格との「 σ - π 共役」が、 π 共役系のHOMOを上昇させること、ならびに、 σ 骨格による立体保護との相乗効果によって、陽電荷を帯びた π 共役系を極度に安定化できるというものである。この手法により、炭化水素のみからなる最も安定なトロピリウムイオンやCOTラジカルカチオン、各種の縮合芳香環のラジカルカチオンなど、多様な超安定陽イオン種を生み出し、それらの単離と詳細なX線構造解析を初めて達成した。さらには、この手法を一連のオリゴチオフェン類にも適用し、ポーラロンやバイポーラロンのモデルの単離と構造解析に成功した。

同氏のもう一つの大きな業績は、フラレン類の独創的な構造変換である。同氏は、固体反応である「メカノケミストリー」をC₆₀の反応に初めて適用し、ダンベル型の構造をもつ二量体の合成と構造解析に初めて成功した。さらに、フラレン類の固体反応と液相熱反応における機構の相違に着目し、特に後者が開口フラレンの合成に最適であることに注目して、従来法にとって代わる「分子手術法」ともよべる画期的な内包フラレンの大量合成法を世界に先駆けて確立した。これにより、それまでに例のない水素分子内包C₆₀の合成を達成した。これは単一の水素分子を隔離して観測できる初めてのモデル化合物であり、物理化学的研究の重要な研究対象となった。

これらの研究業績に加え、同氏は、新芳香族国際会議 (ISNA) の国際アドバイザーボードとして世界を牽引し、またアメリカ化学会のOrganic Letters誌の編集委員も長年務め、基礎有機化学分野の発展に貢献した。

2019年度（第6回）基礎有機化学会賞受賞者紹介



高田 十志和

東京工業大学物質理工学院

受賞タイトル

インターロック分子の化学と動的分子システムに関する研究

研究紹介

ロタキサンやカテナンなどのインターロック分子の構成成分は、化学結合ではなく空間的（機械的）な結合で結ばれており、その運動の自由度の高さから、共有結合型の分子とは一線を画す構造特性を持つ“超分子”としてしばしば分類されます。インターロック分子の構成成分は“緩やかに束縛”されているため、いわゆる超分子ほどの自由度はありませんが、高い運動性が保証される一方、構成成分間では水素結合だけでなく、 π - π やCH/ π などの弱い相互作用などが顕在化するため、そうした相互作用を活かした機能開拓が行われてきました。高田氏は、黎明期にあったインターロック分子、特にクラウンエーテルを環状成分とするインターロック分子の合成法開発と動的特性を活かした機能分子の開発に挑戦し、数々の斬新な分子及び分子システムを産み出し、新たな世界を開拓しました。

インターロックという特異な構造から明らかなように、その合成戦略は非常に制限されており、効率的で使いやすい合成法の開発が強く望まれていました。高田氏は多彩なロタキサン合成法を開発しましたが、中でも中性条件下における線状成分末端のOH基のアシル化を用いる末端封鎖法は現在でも広く利用される普遍的な手法となっています。こうした合成法開発により、インターロック分子特有の構成成分間のthrough-spaceでの情報交換を利用した光誘起電子移動や不斉反応触媒システムを初めて産み出すことに成功しています。一方、動的特性を活かすための基盤となる“ロタキサン分子スイッチ”の開発では、三級アミン-アンモニウムカップルを基盤とする非常に簡便なスイッチを創製するとともに、固相条件でも駆動するロタキサンスイッチの開発にも成功しました。これは、酸-塩基型スイッチでありながら塩形成を伴わない極めて有用な分子スイッチで、効率変化のない繰り返しスイッチングを可能にするものです。さらに高田氏は、こうしたスイッチ機能を高分子に展開し、高分子スイッチを使った類例のない“高分子トポロジー変換を鍵とする刺激応答材料”を開発することに成功しました。こうしたインターロック分子と高分子の融合は、インターロック分子の活用の幅を格段に広めるとともに、インターロック構造の価値や意義などその本質に迫ることを可能にしたもので、その功績は極めて大きいと言えます。

以上のように、有機化学と高分子化学に基盤を置く超分子化学や構造有機化学分野における高田氏の研究成果は卓越しており、基礎有機化学の発展に大きく貢献するものであります。

2019年度（第15回）野副記念奨励賞受賞者紹介



瀬川 泰知

名古屋大学大学院理学研究科

受賞タイトル

様々なトポロジーをもつ新奇芳香族炭化水素の合成

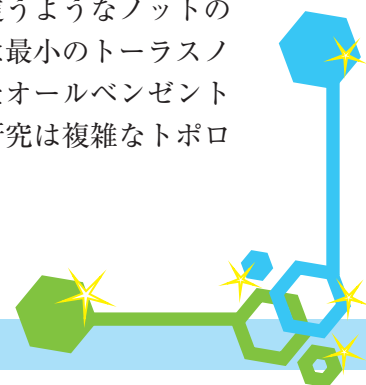
研究紹介

sp^2 炭素を構成単位とする芳香族炭化水素は、共役した π 電子に由来した様々な電子物性を有し、有機機能性材料に欠かせない化合物群です。 sp^2 炭素は本来平面ですが、適切な分子設計によって非平面構造をとることが知られており、このような構造柔軟性によって炭素骨格のみから多種多様な湾曲芳香族炭化水素を構築できます。

我々はこれら「湾曲した芳香族炭化水素」の化学に着目し、革新的合成法の開発を鍵として新奇化合物群の合成および性質解明を行なっています。ここで、この湾曲構造を利用し、様々なトポロジーを付与することができれば、芳香族炭化水素の構造多様性を飛躍的に高めることが可能であると考えました。一方で、複雑なトポロジーをもつ芳香族炭化水素の合成化学は未開拓であり、新しい合成戦略が必要不可欠です。これまでに我々は、自由回転のない筒状湾曲面を有する芳香族炭化水素「カーボンナノベルト」、インターロック構造をもつ環状芳香族炭化水素「オールベンゼンカテナン」「オールベンゼントレフォイルノット」など、様々なトポロジーもつ芳香族炭化水素の合成・単離・構造決定・性質解明に成功しました。

カテナンやノットといったトポジカル構造は分子マシンのユニットとして期待されている一方で、合成には配位性・極性の置換基が必須であり、炭素と水素のみからなるトポジカル構造を構築する汎用的な手法はありませんでした。我々は、新たな合成戦略によって、パラ位でつながったベンゼン環のみからなるカテナンとトレフォイルノットの合成・構造決定・性質解明に成功しました。ケイ素を仮留め部位として用いて結び目や絡み目構造を構築し、環化反応ののちアルコール溶媒中でフッ化物イオンを作用させることでケイ素を“跡形もなく”消失させることができます。これによって、従来困難であったヘテロ原子を含まないカテナンおよびノットの合成が可能になりました。

これらの分子を合成・単離したことで、カテナン構造を介した励起エネルギーの速やかな移動、左結び・右結びに由来するトポジカルキラリティ、トーラス表面を這うようなノットの動的挙動といった興味深い性質を明らかにしました。トレフォイルノットは最小のトーラスノットとしてトポロジーの観点からつながりの深い構造であり、今回合成したオールベンゼントレフォイルノットはカーボンナノトーラスの部分構造となることから、本研究は複雑なトポロジーをもつナノカーボンの精密合成に道を拓く成果であると考えています。



研究室紹介

◆筑波大学 数理物質科学研究科

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻(博士後期課程)・化学専攻(博士前期課程)

《超分子化学研究室》

教授：鍋島達弥、准教授：一戸雅聡、助教：中村貴志、松岡亮太、千葉湧介

M2：11名、M1：8名、B4：4名、事務補佐員：奥田正美

研究テーマ

外的刺激を利用した構造制御は、精密な分子機能の発現および制御に極めて有効な手法です。そこで鍋島、中村、松岡、千葉は刺激応答性機能や協同的機能をもつ、機能の自在制御、機能の増幅、機能の伝搬や変換ができる有機分子、錯体分子、超分子の構築を研究テーマとしています。たとえば、(1)擬大環状化合物の形成による分子認識能の制御、(2)イミン結合を有する機能性マルチメタロシステムや自己集積型機能性超分子の構築、(3)発光性や分子認識能をもつジピリン類の新規典型元素錯体、およびその多量体の合成や、それらを構成ユニットとする超分子への展開など、有機化学、錯体化学、超分子化学、有機典型元素化学などが融合した分子設計を基盤に研究を進めています。また、一戸グループでは高周期典型元素による特異な構造や結合様式をもつ化合物の合成を行っています。



ホームページ：<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nabesima/index.html>

基礎有機化学会ホームページについて



基礎有機化学会ホームページ (<http://www.jpoc.ac/>) では、公募情報やシンポジウムの開催案内など、最新のお知らせを掲載しております。また入会やお問い合わせもホームページから受け付けております。是非、ご利用ください。

基礎有機化学会ニューズレター〔第8号〕 令和元年11月8日発行

発行者：基礎有機化学会 事務局

連絡先：〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

東北大学大学院理学研究科

岩本 武明

TEL：022-795-6558 FAX：022-795-6562

<http://www.jpoc.ac/> E-mail：office@jpoc.ac

