

# 基礎有機化学会 NEWSLETTER

November 2020

# Vol. 9



会長挨拶

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 理事・副学長  
化学研究所・物質創製化学研究系

2018年9月より2年間、基礎有機化学会の会長を務めて参りましたが、本年夏の役員改選において再び会長に選出して頂きましたので、一言ご挨拶申し上げます。

まずは、この2年間の学会運営にあたり、多大のご協力を頂きました副会長の鍋島達弥先生（筑波大院・数理工学系化学域）、安倍学先生（広島大院・先進理工系科学）に厚く御礼申し上げます。また、学会事務局をご担当頂き、理事会、役員会、総会等の各種会議開催、会員情報管理、学会経理およびHP管理等の全般に亘り献身的なご貢献を頂きました岩本武明先生（東北大院理）にも心より御礼申し上げます。お陰さまで、2019年度にはISNA-18（札幌市、鈴木孝紀先生組織委員長）、第30回基礎有機化学討論会（大阪市：久保孝史先生組織委員長）も無事開催でき、基礎有機化学分野の発展と会員交流が大いに進んだと思っております。ところが、2020年当初から国内外で多大な影響を受けております新型コロナウイルス感染（COVID-19）拡大の結果、残念ながら第31回基礎有機化学討論会（つくば市）は2021年度に延期せざるを得ませんでした。来年度には、会員諸氏が以前にも増して多数参加して頂ける発表・討論・交流の機会を提供できればと考えております。

このような中、今年度の学会活動としては、理事会開催や役員改選等の手続きもメールやWebを活用して実施するという、いささか変則的な運営をせざるを得ませんでした。未だにコロナウイルス感染拡大収束の時期は見通せない状況ですので、新しい会長任期の学会運営にご協力頂く副会長としては、来年度の討論会世話人でもある鍋島先生に継続でのお務めをお願いするとともに、新たに鈴木孝紀先生（北大院理）にご就任をお願い致しました。また、この将来予測が難しい不安定な時期での事務局変更は困難であろうという判断で、激務は承知の上で岩本先生に継続での学会事務局担当をお願いした次第です。更に、5名の先生方に新理事として学会運営にご協力頂くこととなりました（詳細は学会HPをご参照下さい）。

2020年度の各賞表彰に関しましては、表彰式は残念ながら来年度の討論会へ持ち越しとなってしまいましたが、第7回基礎有機化学会賞を大須賀篤弘先生（京大院理）に、また第16回野副記念奨励賞を武田洋平先生（阪大院工）および原野幸治先生（東大院理）に御受賞頂くこととなりました。各先生方の顕著なご業績に敬意を表し、基礎有機化学分野への多大なご貢献に感謝申し上げますとともに、今後の益々の発展を祈念致します。

最後になりますが、来る2021年度は是非とも国内外の情勢が改善・安定化し、つくばで皆様とお会いできることを切に願っております。

## 2020年度（第7回）基礎有機化学会賞受賞者紹介



大須賀 篤弘

京都大学名誉教授

### 受賞タイトル

ポルフィリノイドの構造有機化学

### 研究紹介

永年にわたってポルフィリン関連化合物の構造化学的研究に取り組み、多くの新しい構造や電子系を有するポルフィリン関連化合物を合成しました。また、これらの化合物の化学的意義を洞察して、重要なコンセプトを確立しました。さらに、綿密な分子デザインにより、機能性分子も合成しました。これまでに合成した代表的分子として、光合成反応中心で進行する光化学プロセスを一つの分子で実現した光合成反応中心モデル分子や単分散で世界最長のメゾーメゾ結合ポルフィリン多量体（1024量体）や完全共役ポルフィリンテープやメビウス芳香族性分子を含む一連の環拡張ポルフィリンや環縮小ポルフィリンであるサブポルフィンや安定ポルフィリンラジカルなどが挙げられます。メゾーメゾ結合ポルフィリン多量体は、現在もなお単分散な世界最長人工分子であり、この合成により有機合成化学の可能性を飛躍的に拡大したと言えます。また、完全共役ポルフィリンテープは、中性分子としては、世界最小のHOMO-LUMO Gapを持ち、関連分野に大きなインパクトをもたらしました。更に、メゾアリアル置換型の環拡張ポルフィリンの簡単な合成法を確立しました。これらの環拡張ポルフィリンは、構造的にも電子的にも柔軟な性質をもち、様々な構造や電子状態を取ることができます。中でも、メビウス芳香族およびメビウス反芳香族環拡張ポルフィリンは、捻れた共役ネットワークを持ちながら顕著な芳香族性や反芳香族性を示す世界初の分子となり、環状電子共役のトポロジーと物性の新しい関係が明らかになりました。3個のピロールと3個のメチン炭素からなるサブポルフィリンの合成にも世界で初めて成功し、サブポルフィリンがお椀型構造を取るものの、 $14\pi$ の芳香族性を示すことを明らかにしました。更に、ポルフィリンやサブポルフィリンや環拡張ポルフィリンは、近接するラジカルを非常に安定化する能力があることを発見し、多くの安定ラジカルの合成に成功しました。

これら一連の成果が世界中の研究者に与えた影響は極めて大きく、この分野の国際的なパイオニアとして広く認知されています。これらの研究を通して、国内外の大学院生や博士研究員や若手研究者の教育に力を注ぎ、次世代研究者の育成にも多大な貢献をしました。

## 2020年度（第16回）野副記念奨励賞受賞者紹介



武田 洋平

大阪大学大学院工学研究科

## 受賞タイトル

含窒素  $\pi$  共役骨格の新構築法を基盤とする多彩な光機能分子の創製

## 研究紹介

含窒素芳香族化合物は、医農薬や機能性材料に普遍的にみられる重要な骨格であり、これらの効率的または新しい合成手法の開発は有機合成化学の観点からきわめて重要です。入手容易である芳香族アミン類を原料として用いることができれば、含窒素芳香族分子の直截的な合成が見込めますが、芳香族アミンの酸化においては過剰酸化などの副反応制御が困難であったことから、その潜在性を十分に発揮できていませんでした。

我々は芳香族アミン類の結合開裂や原子位置の組み換えによる環形成過程を活用する含窒素  $\pi$  共役化合物の新奇構築法を開発することで、こうした課題に取り組んでいます。例えば、ピナフタレンジアミン類の酸化的骨格転位反応では、強固なビアリール間の炭素-炭素単結合の開裂ならびに窒素原子の隣接位への移動を伴い、U字型に屈曲した構造的・光・電子機能に特徴ある含窒素芳香族化合物であるジベンゾ[a,j]フェナジン (DBPHZ) 類を選択的に与えます。また、こうして得られる新奇な  $\pi$  電子骨格の潜在的な光・電子機能や構造的特徴を活用することで、多彩な光機能を有する分子材料を創製しています。DBPHZ類の優れた電子受容性や発光特性に着目し、これを新奇電子アクセプター (A)、ジアリールアミンを電子ドナー (D) とするねじれ型の  $\pi$  共役ドナー・アクセプター・ドナー (D-A-D) 構造から成る、高効率な熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す分子の創製に成功しています。これらD-A-D分子を有機EL素子における第3世代発光材料として活用することで、第1世代発光材料を用いた場合に得られる最大の外部量子効率を凌駕することを示しました。そして、DBPHZのU字型に屈曲した構造を活用することで、世界に先駆けて環状構造から成るTADF分子材料の創製にも成功しています。さらに、一つの分子構造に複数の異なる光機能を付与できれば、付加価値の高い発光材料としての展開が期待できると考え、配座が柔軟なフェノチアジンやフェノホスファジンに着目し、これらを電子ドナーとしてDBPHZと連結させることで、「こする・加熱する・溶媒蒸気に晒す」など様々な外部刺激に応答して発光色が高コントラストかつ複数色へと変化し、かつTADFまたは室温リン光を示す多色発光性メカノクロミズム分子を創出しました。

今回の受賞対象となった研究成果は様々な異分野研究者との協働を通じて得られました。「分子の気持ち」がよくわかる有機化学者の需要は、そういった異分野融合研究においてますます高まっていると実感しています。自分達で産み出した分子達の価値を最大限に引き出すためにも、軸足となる化学的価値観・考えを大事にしながら、新しい分野への参入を恐れることなく突き進んでいきたいと考えています。

## 2020年度（第16回）野副記念奨励賞受賞者紹介



原野 幸治

東京大学総括プロジェクト機構

### 受賞タイトル

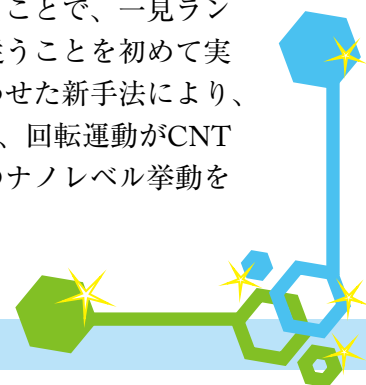
電子顕微鏡を用いた有機分子およびその集合体の動的過程の研究

### 研究紹介

分子の構造やその変化を原子レベルで解析することは、化学反応機構や立体配座変換の理解に不可欠であり、現代有機化学における原子・分子論の発展を支えてきました。化学反応の溶液やバルク固体では、極微量またはごく短時間のみ存在する活性種が反応性や物性を決定づけることも多いですが、このような真に重要な化学種は、バルク物質中の無数の分子を対象とする従来の有機分析手法では多数の分子の平均像に埋もれてしまい観測できませんでした。我々は、原子分解能電子顕微鏡（電顕）像の連続撮影により動く分子の形を実時間スケールで記録する手法を用い、個々の分子の構造および確率論的な動的挙動の統計解析を実現し、有機反応、分子自己集合および分子運動の機構解明を通して、「分子を見ながら研究する」有機化学の新たな方向性を示しました。

本研究で分子を観察するための鍵となる試料作製手法として、円錐型カーボンナノチューブ（CNT）末端の曲面 $\pi$ 表面への共有結合や分子間相互作用により観察対象を固定する「化学釣り針法」を開発しました。この手法により、分子集合過程や化学反応における未知の中間体を捕捉し、系中の化学種の構造に関する統計情報から反応・集合機構について実験的情報を得ることを可能としました。例えば、有機分子の過飽和溶液に化学釣り針を浸したのち取り出して電顕観察することで、結晶核前駆体として生成する直径1-2ナノメートルのアモルファス集合体の構造解析に成功しました。さらに、金属有機構造体生成反応を対象とし、反応中間体と強い親和性を有する置換基を化学釣り針として様々な形の中間体クラスターを釣り上げ、1 Å以下の精度でそれらの三次元構造を決定しました。これらの研究を通して、結晶性材料の核形成における分子集合の描像を分子レベルで明らかにすることができました。

動画撮影で分子ひとつひとつの振る舞いその場観察することで、化学反応や分子運動の詳細をこれまでにないレベルで研究することもできます。我々は、CNT内に作製したC<sub>60</sub>一次元集合体が電子線照射下分子間で環化付加、融合する反応を時系列で追跡することで、一見ランダムにおこる個々の化学反応の集団的挙動が統計論的反応遷移状態理論に従うことを初めて実験的に示しました。最近では、高速動画撮影と先端画像処理技術を組み合わせた新手法により、世界最速となる1600枚/秒での分子動画撮影を実現し、CNT内の分子の並進、回転運動がCNT自体の振動と連動して起こる様子をとらえ、力学的な刺激に応答した分子のナノレベル挙動を明らかにしました。



## 研究室紹介

### ◆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

教授：時任宣博、准教授：水畑吉行、助教：行本万里子

D3：2名、D2：3名、D1：1名、M2：3名、M1：2名、事務補佐員：戸谷ふゆ子

#### 研究テーマ

近年、高周期典型元素を含む高反応性化学種の化学の進展は著しく、多重結合化合物、低原子価化合物、異常結合を有する化合物など次々と新たな化合物の創出が行われ、その魅力的な性質が明らかにされています。我々はその化学に対して、かさ高い置換基によって速度論的に安定化する手法を基盤とする特異な構造や結合様式をもつ化合物の構築を研究テーマにしています。現在の主たる研究内容として、(1)高周期14族元素 (Si, Ge, Sn) に核置換した芳香族化合物の合成、(2)そのかさ高い置換基の除去による核置換アリアルアニオン種への展開、(3)アルミニウム化合物による小分子活性化、(4)高周期元素における互変異性の解明、などを行っており、合成した化合物の性質を深く理解し、その性質を活用することで新たな典型元素化学につながるものと考えています。



ホームページ：<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/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9号〕 令和2年10月26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

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

