基礎有機化学会 NEWSLETTER

November2023

Vol.12

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

鈴木　孝紀

北海道大学大学院理学研究院化学部門

本年9月12日–14日に岡山コンベンションセンターで開催された第33回基礎有機化学討論会には、600名を超える会員の皆様にご参加いただき、盛会となりましたことを大変嬉しく思います。本討論会は、3年前より立ち上がった若手オンラインシンポジウムと共に、本学会所属の皆様が研究成果を発表し、討論し、さらに研究を推進していくために、無くてはならないものです。昨年京都で開催された討論会と同じく対面形式で、また懇親会などを含めて、多くの議論や情報交換が行える形で実施できましたことに対し、実行委員長の依馬　正先生（岡山大学）、並びにお世話頂いた多くの先生方、スタッフの方々（岡山大学、岡山理科大学）に厚く御礼申し上げます。

今回討論会で発表された研究成果は、今後論文として発表されるものも多いと思われます。国際的にその研究が認知されようになった時、国内からの発表論文の評価が高いのは、内容が十二分に議論され、多くの方が納得できるように精査された形で発表されているからと思います。一方で、諸外国からも多くの論文が発表されており、また、国によって研究者を取り巻く状況は異なります。その為、できるだけ早くできるだけ多くの論文を発表するのが良いとする風潮が一部で見られるのも事実です。結果として、非常に精緻に考察された良質な論文が、他の粗削りな論文に埋もれたり、本来は是非引用されるべき論文であるのに、引用されないようなケースが起こり得ます。

そのような経験や危機感をお持ちの会員の方には、是非、総説を書いて発表されることをお勧めしたいと思います。原著論文をもっと発表したいという若手の方でも、ミニレビューや自分の研究を中心にまとめたアカウントの形であれば書きやすいでしょう。ある化合物群や反応、構造についてのレビューを発表することは、会員の皆さんのプレゼンスを世界に示す際に、ますます重要になってきていると感じています。投稿も受理している日本化学会のBull.Chem.Soc.Jpn.やChem.Lett.のアカウントは身近な発表の場となり得ます。若手教員、中堅の会員の皆様も是非チャレンジしてください。

2023年度（第10回）基礎有機化学会賞受賞者紹介

時任 宣博

京都大学（理事・副学長、名誉教授）

受賞課題

重い典型元素を含む未踏分子創製の探究

研究紹介

アルケンやアルキン、カルボニル化合物、アゾ化合物などの多重結合化合物やカルベンなどの低配位化合物は、有機化学において重要な役割を果たしている化学種である。これらは全て第２周期元素からなる物質群であり、その化学結合の構成元素を同族の高周期元素で置き換えた化合物は、非常に高反応性で容易に自己多量化や酸化、加水分解等が進行するため、合成・単離が困難な不安定な化学種であり、その構造・性質は未解明であった。

我々は、高周期典型元素を含む多重結合・低配位化合物の化学に興味を持ち、独自に開発した立体保護基を活用する速度論的安定化の手法を用いて、特異な構造と物性を有する未踏の典型元素低配位化合物群を多数創製し、基礎有機化学的視点に立脚した多彩な元素化学を展開してきた。その研究手法の特徴は、対象とする典型元素を限定することなく、様々な族、周期の元素を含む新規な低配位化学種の合成・単離に取り組み、その構造・物性を系統的に研究し、元素特性の相違点、類似点について検証を行った点である。

その結果、高周期14-16族元素間二重結合化合物（重いケトン類）、官能基を有する高周期14族元素間二重結合化合物（ジメタレン類）、多様な高周期15族元素間二重結合化合物（ジニクテン類）、炭素置換の高周期14族元素間三重結合化合物（ジメタリン類）など、数多くの未踏分子の創製に挑戦し、世界に先駆けてその合成・単離ならびに構造・性質の解明に成功した。またその後の研究展開として、上記の高周期典型元素低配位化合物を用いた拡張π電子系の構築、遷移金属錯体形成、小分子活性化など新規反応開発を含む新しい領域を開拓した。さらに、高周期13族元素化合物の化学への拡張にも取り組み、特に低配位アルミニウム化学種や新規含アルミニウム環状化合物の化学、弱い典型元素結合が特徴的なホスファニルアルマンの化学など、新規な観点からの有機元素化学を展開した。

また、基礎有機化学における重要な概念の一つである「芳香族性」の解明の観点から、環構成元素として高周期14族元素を含む系（重い芳香族）」の化学にも精力的に取り組み、速度論的安定化の手法を活用して、環内にケイ素、ゲルマニウム、スズを含むメタラベンゼン類およびその拡張π共役系を室温で安定な化合物として合成することに成功した。そして、各種NMR測定、X線結晶構造解析、電子スペクトルおよび振動スペクトル解析、さらには理論計算の結果を総合することで、「重い芳香族化合物の化学」を確立した。

さらに最近では、含高周期14族元素メタラベンゼニルアニオン種が、速度論的安定化を用いることなく合成・単離できることを発見し、「高周期芳香族アニオン種」の化学への新展開を図っている。各種検討の結果、アニオン種としての電気的な反発による自己多量化の抑制が、その安定性発現に重要であると結論した。このことは、従来多用されてきた高反応性化学種の安定化の手法（熱力学的安定化と速度論的安定化）に加えて、電荷反発による安定化という「新たな概念」を追加するものとして今後の発展が期待される。

以上の成果は、これまで困難な研究課題に果敢に挑戦してくれた研究室の歴代スタッフ及び学生諸氏の真摯かつ献身的な努力の賜であり、この場を借りて心より感謝申し上げたい。

2023年度（第19回）野副記念奨励賞受賞者紹介

清水 章弘
大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

受賞課題

不対電子の相互作用の制御に基づく縮合多環ジラジカルの創出

研究紹介

有機ジラジカルは古くから研究されているものの、未解明の点も多く残されており、未開拓の可能性を持っています。ジラジカルの２つの不対電子が相互作用するとき、結合性の相互作用が働いて電子スピンが反平行になり、基底一重項になる場合と、強磁性的な相互作用が働いて電子スピンが平行になり、基底三重項になる場合があります。適切な分子設計により、この相互作用を制御する手法を確立することは、基底スピン多重度の異なるジラジカルを創出し、特異な電子状態や物性を発現させるために重要です。また、ジラジカルは反応性が高く不安定な化学種であるため、新規骨格の設計に加え、速度論的に安定化するためのかさ高い置換基を適切な位置に導入する方法や、精製が容易なジラジカルの発生方法も開発する必要があります。

私は新しいジラジカルの創出を目指し、*m*-キノジメタンに注目して、研究を行ってきました。*m*-キノジメタンは Kekulé 構造を描くことのできない基底三重項のジラジカルであり、不対電子の相互作用を制御することにより、基底一重項および基底三重項の縮合多環ジラジカルを設計できます。そして、設計したジラジカルにかさ高い置換基を導入する方法や、ジラジカルの発生と精製手法を開発し、基底一重項および基底三重項の様々な新規縮合多環ジラジカルの合成・単離、および電子状態の詳細な解明に成功しました。特に、双性イオン型の基底一重項縮合多環ジラジカルと基底三重項の非 Kekulé および Kekulé 縮合多環炭化水素ジラジカルの合成・単離は、世界で初めて成功した研究成果です。

本研究を通じて、*m*-キノジメタンの２つの不対電子の相互作用を制御し、基底スピン多重度の異なる様々な縮合多環ジラジカルを創出する方法を確立しただけでなく、両性の酸化還元特性や近赤外領域の吸収、不対電子間の大きな強磁性的相互作用に起因する磁性、基底三重項のジラジカルとしては初めての近赤外蛍光など、様々な物性も見出しました。さらに、空気中でも安定な基底三重項のジラジカルカチオンの創出にも成功しています。

これらの研究は、基底一重項および基底三重項の縮合多環ジラジカルの分子設計の指針を与え、様々なスピン多重度のマルチラジカルの創出にもつながると考えています。学生時代から目標としていた野副記念奨励賞を頂けたことを心から嬉しく思うと同時に、今後も良い研究をすることと、優秀な研究者を育てることを意識して、基礎有機化学の進歩に少しでも貢献できるように励みます。研究室のスタッフならびに共同研究者の方々、そして、合成できるかわからない新しい分子の創出を目指して、一緒に研究に励んでくれた学生の皆様に心より御礼申し上げます。

研究室紹介

◆東京工業大学理学院 化学系 豊田研究室

教授：豊田真司、助教：鶴巻英治、山科雅裕、研究員：池田 宏
M2：4名、M1：4名、B4：3名

研究テーマ

当研究室では、ベンゼンやアントラセンなどの芳香環ユニットを自在に組み合わせることにより、特異な構造や電子状態をもつ新しい有機分子を設計し、分光学的および理論的な方法を用いて構造や物性を解明する構造有機化学、物理有機化学分野の研究を行っています。研究のターゲットとしているのは、（1）大きな内部空間をもつリング・ケージ形の大環状オリゴアレーン、（2）拡大らせん構造をもつ縮合型アントラセン、（3）5員環を組み込んだナノサイズのリボン形化合物、（4）配位結合や弱い相互作用を活用した様々な超分子集合体などです。これらの分子を用いて、立体化学、キラル光学特性、分子間相互作用、分子認識の理解を深めるための研究を行っています。自由な発想に基づいて、これまでにはない面白い分子および分子集合体を作って調べています。大学院生、研究員を募集しています。研究室の見学を希望する方は気軽にご連絡ください。
ホームページ：http://www.chemistry.titech.ac.jp/~toyota/

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（退会と告知依頼は会員専用サイトからお願いします）。是非、ご利用ください。

基礎有機化学会ニューズレター〔第12号〕　令和5年11月13日発行
発行者：基礎有機化学会 事務局
連絡先：〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻
松田 建児
TEL：075-383-2738
http://www.jpoc.ac/　E-mail:office@jpoc.ac