

基礎有機化学会

November 2024

NEWSLETTER

Vol. 13

会長挨拶
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



豊田 真司

東京科学大学理学院化学系

このたび基礎有機化学会の会長に就任いたしました。副会長の山口茂弘先生(名古屋大学)と山田容子先生(京都大学)、事務局をご担当いただく依馬正先生(岡山大学)、および常任理事と理事の先生方にご協力をいただき本会の運営を進めて参ります。会員の皆様におかれましても、引き続き学会へのご支援とご協力をよろしくお願いいたします。

基礎有機化学会は2010年に設立され、歴代会長のご指導のもと有機化学の基幹分野の学会として発展してきました。前身の討論会を含めると70年以上におよぶ長い歴史をもち、名称変更などを経て有機反応化学討論会と構造有機化学討論会に集約され、1973年以降は隔年で基礎有機化学連合討論会として合同開催されてきました。2008年以降は現在の名称「基礎有機化学討論会」として、毎年合同開催され現在に至っています。学会設立以降、基礎有機化学討論会は基礎有機化学会の事業の一つとして、多くの皆様のご協力のもと開催されています。今回札幌で開催された第34回基礎有機化学討論会では、学会設立にご尽力いただいた吉良満夫先生(東北大名誉教授)に基礎有機化学会功績賞が授与されました。今日の学会があるのも多くの先生方のご努力の賜物であり、心から敬意を表します。これまでお世話になった討論会や学会に恩返しをするためにも、微力ながら本会の発展に貢献したいと考えております。

2020年以降のコロナ禍では学会活動も大きな影響を受けました。2020年の第31回基礎有機化学討論会は延期となり、2021年にオンラインで開催されました。その後、影響は徐々に軽減され、ようやく討論会も以前の姿を取り戻しました。今回の討論会に参加して、講演やポスター会場で多くの研究者が成果を発表し討論を行い、互い切磋琢磨して研究をさらに発展させ、研究者の交流を深めることは実に重要であると感じました。また、2020年に試行的に開催された基礎有機化学会若手オンラインシンポジウムはその後定期的に行われるようになり、今年度で4回目となります。若手研究者とくに将来を担う大学院生の発表、討論の場として定着し、さらに活性化していくことを期待しています。

今後も、討論会や研究会の開催、表彰事業、若手育成支援などを通して、会員の研究成果や学会活動への貢献を対外的に発信し、会員がより活動しやすい環境づくりについて意見交換を進めていきます。

2024年度(第7回)基礎有機化学会功績賞受賞者紹介



吉良 満夫
東北大学(名誉教授)

受賞課題

新しい結合と構造を持つ高周期14族元素化合物の創製

研究紹介

吉良満夫氏は新しい結合・構造を持つケイ素など高周期14族元素化合物の創製とそれらの特異な構造、物性、反応の発見・原因の解明を行った。

同氏は、フェニルジシラン類の特異な紫外可視吸収帯がジシラン部分とベンゼン環のなす角度に依存することを見出し、フェニルジシラン類の特異な吸収帯の本質がケイ素-ケイ素 σ 結合とフェニル基の π 系との間の σ - π 共役であることを証明した。同氏が証明した σ - π 共役は、現在、シリル置換 π 電子系の電子状態を理解するうえで基礎となっている。

また、同氏は「兜」と名づけた独自の立体保護基を持つ、立体保護効果のみにより安定化された二価ケイ素化合物(シリレン)を合成した。そして、このシリレンが光励起により励起一重項状態になること、芳香族化合物を脱芳香族化させることなど種々の反応を明らかにした。さらにこのシリレンを含ケイ素二重結合化合物へ誘導し、ケイ素と他の元素との二重結合の性質を解明した。同氏が創出したシリレンはこの研究領域の飛躍的發展を促した化合物として国際的に認識されている。

同氏はさらに多重結合ケイ素化合物の化学の新局面を拓いた。シリル置換基を持つ安定ケイ素-ケイ素二重結合化合物(ジシレン)、環状構造を持つジシレン、スピロペンタジエンやアレンのケイ素類縁体など、多種多様な多重結合ケイ素化合物を世界に先駆けて合成した。特に、アレンのケイ素類縁体が折れ曲がった構造を持ち、四価二配位(sp 混成)のケイ素原子周りの構造が直線ではないことを世界に先駆けて見出し注目を集めた。この構造は理論化学者の興味を刺激し、二配位0価化合物と呼ばれる新たな低配位14族元素化合物の登場に貢献した。

上述の研究の他、同氏は、五配位アリルケイ素化合物を用いた高立体選択的アリル化反応の開発、長鎖オリゴシランの構築と光物性、ケイ素基盤分子機械の構築、アリルシランの1,3-シリル転位機構の理論的解明、面内 σ 芳香族性を示す金錯体などの研究においても成果を挙げた。

以上の様に同氏は、第二周期元素を主要な構成要素とする有機化合物の化学と高周期14族元素化合物の化学を共通の認識に基づいて比較研究することが可能であることを示し、高周期14族元素化合物の化学の学問的水準を飛躍的に高めた。

以上の研究業績に加え、同氏はケイ素化学の体系的な教科書としては半世紀ぶりとなる「現代ケイ素化学」(2013年刊行)の編者の一人として編集業務に携わり、ケイ素化学の普及啓蒙に貢献をした。さらに基礎有機化学会討論会開催を主事業とする学会設立を目的とした学会化小委員会では委員長を務め、基礎有機化学会設立に大きく貢献し、基礎有機化学分野の発展に貢献した。

2024年度(第11回)基礎有機化学会賞受賞者紹介



豊田 真司

東京工業大学(教授)

受賞課題

特異な構造や空間をもつ芳香族化合物の分子設計と基礎有機化学

研究紹介

基礎有機化学では、研究目的に応じて分子を設計し、構造や反応の理論・法則の確立を通して有機化学の理解を深めることが重要である。我々は、芳香環などの π 共役系ユニットを用いて特異な構造や空間をもつ芳香族化合物を設計し、それらの構造や物性を詳しく調べることにより、立体化学、分子間相互作用、構造-物性相関など、構造有機化学、超分子化学などの分野で基礎的な研究を行ってきた。

立体配座は立体化学分野の基礎であるが、長い結合軸をもつアセチレンの立体配座については非常に研究例が限られていた。アセチレンの両端に非常に嵩高いトリプチシル基やアントリル基を導入することにより、立体障害によりアセチレン軸の回転をNMRの時間尺度で束縛することに成功した。これらの一連の研究を契機として「アセチレンの回転異性」の重要性を提唱し、立体化学における新しい領域を開拓した。続いて、アントラセンとアセチレンを交互に連結した大環状オリゴマーを設計した。最初に合成した環状4量体では、2組のアントラセンが向かい合う構造をもち、アセチレンの回転を伴う骨格の動的挙動が観測された。この分子設計に基づき環状2量体から12量体までのオリゴマーを合成し、ユニット間の相互作用、アセチレンのひずみ、配座解析、キラリティーなど多様な化学を展開した。

グラフェンの部分構造をもつシクロアレーンとして、アントラセンを直接連結した環状6量体を設計した。このリングはナノサイズの内部空間をもち、C-H... π 相互作用により球状のフラーレンC₆₀を包接して土星形のホスト-ゲスト錯体を形成することを発見した。また、トリプチセンを組み込むことによりケージを設計し、ケージがリングよりも強くフラーレンゲストを包接すること、ケージ内で包接されたC₆₀分子がジャイロスコープのような挙動を示すことを報告した。

アントラセンを連続的に縮合することによりらせん形構造をもつ拡張ヘリセンを設計し、ユニット数nが2から7までの誘導体の合成に成功した。これらの化合物の構造や分光学的性質を調べ、一部の誘導体ではエナンチオマーが高いキララ光学特性を示すことを明らかにした。最長の化合物が予想外に容易にラセミ化することを、らせん反転機構の計算に基づいて議論した。また、環状誘導体において、環内部の水素原子が異常接近している特異な構造を見出し、分子構造や結合の概念を転換した。

以上の成果は、岡山理科大学および東京工業大学(現東京科学大学)における研究室のスタッフと学生の多大なる努力の賜物であり、また多くの共同研究者に支援していただいた。この場を借りて感謝したい。

2024年度(第20回)野副記念奨励賞受賞者紹介



田中 隆行

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

受賞課題

置換基フリーな π 電子系化合物の合成および物性解明

研究紹介

私は、ポルフィリノイドやナノグラフェンに代表される π 電子系化合物の置換基を取り除くことで見出される新たな性質、特にその分子の本質的な構造と物性、分子間相互作用や反応性についての知見を集約し、標的分子群の体系的な理解に貢献しました。

一般に置換基効果とは電子供与・求引などの電子的摂動を表し、化学反応の選択性を説明するために用いられる概念ですが、基礎有機化学分野においては分子間相互作用をコントロールしたり、不安定化学種を速度論的に安定化する目的にも用いられます。中でも、溶解性の向上のためにかさ高い置換基を付与する分子設計は、分子の確実な合成と解析のためには必須のアプローチですが、一方でそのような置換基があるために、本来有している電子共役構造が単分子以上に拡張せずに材料への応用の可能性を狭めている場合があります。そのようなジレンマの解消のため、私は置換基を持たない π 電子系化合物の合成法を確立し、その基礎物性の解明と安定性・反応性の検証を行いました。具体的には、以下の3つの化合物群について研究しました。1) 置換基フリーなポルフィリノイドの合成法を確立し、多量化の反応条件や特異な反応性を調査しました。中でも、環縮小ポルフィリノイドであるコロールの酸化的二量化の過程がポルフィリンの場合とは異なり中性ラジカル種を中間体とする二量化反応であることを示しました。2) テトラアザ[8]サーキュレンと呼ばれる含窒素ナノグラフェンをFold-in法により合成し、NHサイトが溶媒分子と水素結合することによりかさ高い置換基無しでも有機溶媒に良く溶解することを見出しました。また合成法を応用し、ペンタアザ[10]サーキュレンや硫黄を含むヘテロナノグラフェンの創出を行いました。3) NHサイトで溶媒分子と水素結合することで溶解性が向上する分子設計を応用し、置換基フリーなアザヘリセンの系統合成を達成しました。最長のもので主骨格に27個の芳香環を含む世界最長クラスのアザヘリセンが得られ、それらの結晶構造や吸収・蛍光スペクトル、酸化還元特性、キラル光学特性などを明らかにしました。

以上のように、置換基フリーというコンセプトを念頭においた π 電子系化合物の合成により、新たな多量体の探索、分子集合体の創出と隠された物性・反応性の発見に寄与しました。今後はこのような洗練された分子でしか成し得ない新たな物質開拓や基礎物性の更なる探求により基礎有機化学の進展に貢献していきたいと思っております。この度の受賞に際して、所属研究室のスタッフや共同研究者などのお世話になった方々、そして日々研究に励んでいる研究員や学生さんに改めて御礼申し上げます。

研究室紹介

◆名古屋大学大学院理学研究科理学専攻 機能有機化学研究室・ 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所・ 名古屋大学学際統合物質科学研究機構

教授：山口茂弘、准教授：村井征史
講師：大城宗一郎
特任助教：森達哉、坂井美佳

博士研究員：3名、D3：2名、D2：2名、
D1：5名、M2：6名、M1：6名、B4：6名



研究テーマ

π 電子をいかに自在に操り、分子機能を追求するか。我々はこの観点から次の4つの研究を進めています。1) 新 π 骨格の創製：反芳香族骨格を用いた近赤外発光分子や、J会合体を形成するカチオン性 π 電子系等、反芳香族、非ベンゼノイド、カチオンをキーワードに新骨格の創出を進めています。2) 典型元素 π 電子系の化学：B, P等の元素を活用した機能性分子の創出に挑んでいます。特に最近は、立体保護の役割を超えた機能性アリアル基をもつホウ素 π 電子系の創製に挑んでいます。3) π 電子系の超分子化学： π 電子系の魅力の一つは、集合体形成による、一分子とは異なる物性の発現にあります。アミノ酸ジアミド骨格を用いた超分子ポリマーの精密重合に取り組んでいます。4) 生物学的応用：耐光性、近赤外蛍光の2つの点で秀でた蛍光性 π 電子系の開発を進め、造り込むことにより、超解像イメージングやオルガネラの機能解析などを可能にする分子技術の確立を進めています。

ホームページ：<http://orgreact.chem.nagoya-u.ac.jp>

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13号〕 令和6年11月6日発行

発行者：基礎有機化学会 事務局
連絡先：〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1
岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域
依馬 正
TEL：086-251-8091
<http://www.jpoc.ac/> E-mail:office@jpoc.ac

