

名古屋大学大学院工学研究科 教授 忍久保 洋氏

Hiroshi Shinokubo



(業績)「有機金属化学的手法による新規機能性

π電子化合物の合成とその物性探求」

Creation of Novel Functional π-Systems through Organometallic Approach

遷移金属触媒を用いる反応開発は著しい進歩を遂げている分野である。しかし、機能性分子や有機電子材料として興味あるπ共役化合物を基質として反応させる試みはほとんど無かった。一方、有機材料化学の分野では、C-H結合活性化反応などの最新の手法を積極的に利用することは少なかった。忍久保氏は、これら2つの研究分野を融合し、ポルフィリンやペリレンビスイミドなどの機能性色素をモチーフとして、遷移金属触媒反応を鍵反応として用いることにより、従来法では合成できなかった斬新なπ電子化合物を合成することに成功した。さらに、合成した分子の特異な構造・物性・機能を明らかにした。以下にその概略を示す。

1. ポルフィリンの位置選択的変換反応の開発

遷移金属触媒によるC-H結合切断反応をポルフィリンに対して初めて適用した。ポルフィリンの従来の変換反応は求電子置換反応に基づいたもののみであり、制約が多かった。しかし、イリジウム触媒による芳香族化合物の直接的ホウ素化反応をポルフィリンに応用したところ、β位のみを高位置選択的にホウ素が導入されることを見いだした。これにより、メゾ位が最も反応性が高いというポルフィリン化学の常識を覆す修飾反応を開発することに成功した。さらに、ポルフィリン類縁体であるコロールの初めての位置選択的修飾反応を開発した。

2. 新規ポルフィリン多量体の合成と構造・物性・機能

C-H結合の直接変換により得られたホウ素化ポルフィリンを活用して、二重ブタジイン架橋ポルフィリン二量体、チオフェン架橋大環状ポルフィリン、ピリジン架橋はしご型ポルフィリンなど多彩なポルフィリン多量体を合成し、その特異な構造・物性・機能を明らかにした。特にこれらの多量体が巨大な二光子吸収特性を持っていることを示した。この成果は、高い二光子吸収特性をもつ有機材料の設計に対する指針を与えるものである。また、ホウ素化ポルフィリンとジプロモピリジンとのクロスカップリングによりナノチューブ状ポルフィリンの合成を達成した。さらに、ホウ素化コロールから合成した二重縮環コロール二量体が、空气中・室温でさえも安定に単離できる一重項ビラジカロイドであることを明らかにした。安定な一重項ビラジカロイドの単離例は少なく、その性質の解明につながる

成果である。また、白金架橋対面型ポルフィリン二量体を合成し、架橋金属の価数変化に伴って分子のらせんキラリティーが反転することを示した。

3. ジピリンから新規ポルフィリン類縁体へ

ジピリン金属錯体をカップリング反応を用いて連結することにより、ポルフィリン類縁体を効率的に合成できることを示した。特にアザコロールやチアコロールなどπ共役上にヘテロ原子をもつポルフィリン類縁体の合成に成功した。さらに、環縮小ポルフィリンであるノルコロールを高収率かつ大スケールで得ることに成功した。ノルコロールはその歪みのため合成困難とされてきた分子であったが、有機金属化学的手法を用いることにより初めてその合成を達成した。さらに、ノルコロールが16π電子系に由来する明確な反芳香族性をもつと同時に、空気中でも容易に取り扱える安定性を兼ね備えた特異な分子であることを明らかにした。

4. ペリレンビスイミドの位置選択的変換反応の開発

ペリレンビスイミドは強い蛍光を示す機能性色素として名高い。しかし、ペリレン骨格の変換反応は、ペリレン環の1,6,7,12位のハロゲン化に限られていた。2,5,8,11位に置換基を持ったペリレンビスイミドは存在すらしなかった。同氏はイミドカルボニル基を配位部位として利用することにより2,5,8,11位の選択的変換反応を開発した。この方法を用いるとペリレン骨格の平面性を全く損なうことなく置換基が導入できる点で注目される。

以上、忍久保氏は機能性分子の合成に遷移金属触媒反応が極めて有効であり、斬新な構造と物性・機能をもつ分子の創製につながることを実証した。本研究成果は機能性分子合成の新機軸を提案すると同時に、有機金属化学の新局面を拓くものであり、その波及効果は有機材料化学と有機金属化学の両面に広がる。このような有機金属化学と有機材料化学の融合領域から機能性分子合成を格段に効率化する技術が生まれ、真に有用な有機材料が創成されることが期待される。よって、同氏の業績は有機合成化学協会DIC・機能性材料賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。