

自然科学研究機構分子科学研究所 助教 東林 修平氏

Shuhei Higashibayashi

(業績)「おわん型 π 共役分子バッキーボウルの合成」



三次元空間に広がった共役構造を持つ π 電子系分子は、その構造に由来する特有の性質/物性に興味を持たれると共に、次世代の機能性材料分子としても有望視されている。そのような分子の歪んだ三次元 π 共役構造の構築を可能とする有機合成化学的手法の開発と分子の創出はその発展の鍵を握っている。また、その合成法には性質/物性の解明、機能発現/制御を指向した、置換官能基/ヘテロ原子の導入に対する自在性が必要とされる。東林氏は、三次元 π 共役系分子の一つである、おわん型の π 共役構造を持つバッキーボウルの研究において、Pd 触媒を用いた環化反応の開発、おわんの不斉を制御したキラルバッキーボウルの不斉合成、窒素原子を有するアザバッキーボウルの不斉合成、これらの置換誘導体の合成などにおいて顕著な成果を挙げてきた。以下にその概要を示す。

1. 光学活性 C_3 対称 *syn*-トリス(ノルボルネノ)ベンゼン類の Pd 触媒環化合成法の開発

syn-トリス(ノルボルネノ)ベンゼン類は置換スマネン、トリアザスマネン類の合成中間体として重要であるだけでなく、近年そのバスケット型に由来した優れた包摂能を持つホスト分子としても注目されている。トリス(ノルボルネノ)ベンゼン類はノルボルネン誘導体の環化三量化によって合成されるものの、3つのノルボルネンの立体配置に由来して *syn* 体と *anti* 体が生成する。上記の目的には *syn* 体のみが有用であることから、*syn* 体の選択的合成法が求められていたが、化学量論以上の銅試薬を用いる従来法は、*syn* 選択性が無い等の問題があった。同氏は Pd ナノクラスターを用いた合成法の開発に成功し、高い *syn* 選択性、触媒量の Pd、調製容易な原料、光学活性体の合成、種々の官能基許容性、等の長所を有する同合成法によって種々の C_3 、 C_{3v} 対称置換 *syn*-トリス(ノルボルネノ)ベンゼン類を合成した。同法は置換スマネン、トリアザスマネン類の不斉合成に不可欠であるだけでなく、同化合物のヘリカルな不斉を持つキラル素子、ホスト分子としての展開が期待される。

2. 光学活性 C_3 対称置換スマネンの不斉合成

フラーレン、カーボンナノチューブ、バッキーボウルなどの三次元 π 共役系分子は平面型共役系分子と異なり、三次元構造に基づく不斉構造が可能である。しかし、これまでそのような不斉を制御してこれらの不斉合成を達成した例はなかった。同氏は、そのような不斉要素である

おわん不斉を持つ C_3 対称キラルバッキーボウルの三置換スマネンの不斉合成に初めて成功した。同合成では不斉炭素を持つ光学活性 C_3 対称 *syn*-トリス(ノルボルネノ)ベンゼンからおわん骨格への変換とおわん不斉への不斉転写を利用して、おわん不斉を制御した光学活性トリメチルスマネンの不斉合成に成功した。また、同合成法により種々の置換基を有する C_3 対称置換スマネン類の合成を達成した。これら C_3 対称置換スマネン類の実験および理論計算による解析から、置換基がおわん構造に与える効果とおわん構造が熱的に反転する性質に与える効果を明らかにした。

3. 光学活性 C_3 対称トリアザスマネンの不斉合成

機能性材料分子科学における複素環の重要性から、ヘテロ原子を含むヘテロバッキーボウルの創出は重要な意義を有している。しかし、これまでヘテロ原子の導入法と反応性の制御法の欠如から、ヘテロバッキーボウルの合成例は極めて少ない。同氏は、窒素原子を含むアザバッキーボウルの合成法の開発に初めて成功し、トリアザスマネンの不斉合成を達成した。同合成では、窒素原子に由来する高い歪みと反応性を持つ同化合物を、アザノルボルネン誘導体から窒素原子の反応性を制御した穏やかな反応条件で、非共役おわん構造から共役おわん構造への変換を経由して合成しており、おわん不斉も制御される。同合成によりキラルトリアザスマネンは窒素原子の効果によってスマネンより深いおわん構造、極めて高いおわん反転エネルギーを有し、安定なおわん不斉構造を持つことが明らかとなった。

以上のように、東林氏は、新しい Pd 触媒環化合成法の開発、おわん不斉の制御、ヘテロ原子、置換基の導入を可能とする独創的な合成法によって新しい三次元 π 共役系おわん分子の創出に成功し、有機合成化学の発展に大きく貢献した。また、これらの分子の新たな性質を明らかにし、構造有機化学、機能性材料科学などの分野への大きな寄与も認められる。よって有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴]

平成 14 年 慶応義塾大学大学院理工学研究科
博士後期課程修了
現在 分子科学研究所 助教