

大阪大学大学院工学研究科・助教 雨夜 徹氏
Toru Amaya



(業績)「スマネンを基盤とするボウル型 π 共役系分子の合成と機能」

フラーレンやカーボンナノチューブをはじめとする非平面 π 共役系化合物は、様々な機能を発揮する炭素材料として活発に研究されている。一方、これらの部分骨格構造に相当するボウル型化合物(π ボウル)は、同様に非平面 π 共役系を有する化合物群として、注目を集めている。雨夜氏は、 C_{60} の部分骨格である C_{3v} 対称分子スマネン($C_{21}H_{12}$)を π ボウル化合物の基盤物質として位置づけ、これを非平面 π 共役系化合物におけるフラーレン、カーボンナノチューブに次ぐ第三の鍵化合物群として顕在化すべく研究を展開した。具体的には、スマネンの誘導化と高湾曲 π ボウルの合成、ボウル反転挙動の解明、有機半導体的応用、レーザー誘起炭素化による窒素ドーピンググラファイト合成、および遷移金属との錯形成の課題に関して優れた成果を挙げた。以下に概要を示す。

1. 誘導化と高湾曲 π ボウルの合成

同氏は、スマネン骨格に含まれるベンジル位を基点とする置換基導入を行った。塩基性条件下に発生させたアニオンと種々のアルデヒドとの縮合反応を用いて、 π 共役系を拡張した誘導体の合成法を確立した。ラジカル反応を用いたベンジル位への臭素導入も行った。また、ベンジル位の酸化によりオキソスマネン類を合成し、そのカルボニル基を足掛かりとして種々の求核種の導入を行った。さらに、モノオキソスマネンのマクマーリー反応を用いた還元的2量化によりビスマネニリデンを合成した。

同氏は、ベンジル位だけでなく芳香環に置換基を導入することによっても、多様な誘導化を可能にした。芳香環を臭素化してモノブロモスマネンとした後にホモカップリングすることにより、芳香環部位で2量化したビスマネニルを合成した。また、スマネンよりもさらに縮環が増え高度に湾曲した構造をもつ π ボウル分子($C_{42}H_{18}$)を、スマネンから3工程で効率よく合成することに成功した。さらに合成法の改良により2工程で選択的かつ高収率で高湾曲 π ボウル分子を得る方法も開発した。

2. ボウル反転挙動の解明

ボウル構造の表と裏が反転する動的挙動はボウル反転とよばれる湾曲 π 共役系に特有の性質である。同氏は、スマネンの3箇所のベンジル位を1つずつ重水素化したスマネンを合成し、それを用いてスマネンおよびその誘導体のボウル反転の活性化エネルギーが約 20 kcal/mol であることを明らかにした。

3. 有機半導体的応用

π ボウル分子の分子エレクトロニクスは、湾曲した π 共役系に基づく特性や機能の発現が期待されるため、興味もたれている。同氏は、スマネン単結晶における電荷キャリア移動に関して時間分解マイクロ波伝導度測定法を用いて検討し、カラム状のパッキング構造に基づく高い電子輸送特性と大きな異方性を明らかにした。

4. レーザ誘起炭素化による窒素ドーピンググラファイト合成

窒素ドーピンググラファイトは、白金に代わる燃料電池の正極材料としての可能性の観点から注目を集めている。同氏は、 π ボウル分子の歪エネルギーを活用する炭素化方法の開発に取り組み、スマネンのイミン誘導体にレーザー照射すると炭素化が進行し、窒素ドーピンググラファイト様物質が合成できることを明らかにした。

5. 遷移金属との錯形成

湾曲した π 共役系と遷移金属がどのように配位相互作用するかは学術的に興味深い課題である。 π ボウル分子には凹面と凸面という環境の異なる2つの π 共役面があるため、錯形成における面選択性の問題が生じるとともに多様な配位様式が可能となる。同氏は、スマネンとシクロペンタジエニル鉄(II)カチオンとの錯形成を検討し、凹面側で配位した η^6 錯体の合成に初めて成功した。また、キラルな置換基をもつシクロペンタジエニル配位子を用いて、ホモキラルなスマネン錯体を合成するとともに、シクロペンタジエニルルテニウム(II) η^6 スマネン錯体についてボウル反転挙動を明らかにした。さらに、スマネニルアニオンがシクロペンタジエニルアニオンと見なせることに着目し、凸面側で錯形成した単核および3核のジルコノセン錯体を選択的に合成した。このような湾曲 π ボウル分子の複核メタロセン錯体は過去に例がなく、複核メタロセン錯体の分野に新たな展開の可能性を示すものである。

以上のように、雨夜氏は、スマネンを基盤とするボウル型 π 共役系分子の合成と機能に関する先進的な研究を展開し、顕著な成果を収めた。これらの研究業績は国内外から高い評価を受けており、有機合成化学協会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 15 年 3 月 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了

現在 大阪大学大学院工学研究科 助教