

協会賞(学術的なもの)

戸部 義人氏

(業績)「環状共役アセチレン骨格をもつ新規分子の合成および分子集合体の構築」



戸部義人氏は、環状共役アセチレン類を含む特異なパイ電子系化合物、なかでも大きな歪みや高い反応性をもつ分子の合成と、環状共役アセチレン分子から構成される超分子集合体の構築において先駆的な研究を行い、優れた業績を挙げた。以下にその概要を述べる。

1. [2+2]開裂反応を利用した環状ポリインの生成

シクロカーボンとは特異な構造や芳香族性のみならず、フラーレンの生成過程にも関連して多大な関心をもたれている分子である。戸部氏は、安定な前駆体としてプロペラン型シクロブテン誘導体を設計し、その[2+2]開裂反応によるシクロカーボン生成法を開発した。すなわち、前駆体のレーザーイオン化分解によりシクロカーボンのアニオンが生成することを確認した。また、その紫外光電子スペクトルに基づき、 $(4n+2)\pi$ 電子系のシクロカーボンがクムレン型の非局在構造をとるのに対して、 $4n\pi$ 電子系シクロカーボンは局在型構造をとることを見出し、シクロカーボンにおける芳香族性を初めて検証した。同様の手法により、最も歪んだ三重結合をもつ環状分子を20 Kのアルゴンマトリクス中において同定することにも成功した。さらに、シクロブテン型前駆体分子のレーザーイオン化分解により生成した三次元構造をもつポリインから、 C_{60} をはじめとするフラーレンイオンが生成することを確認した。

2. 平面構造を有する大環状アリールアセチレンの超分子集合体形成

近年、平面構造を有する大環状パイ電子系化合物の、溶液中や凝縮状態における会合挙動に大きな関心もたれている。戸部氏は、大きな空孔を有するブタジイン架橋メタシクロファン型大環状化合物を設計・合成し、会合挙動に関する詳細な検討を行った。その結果、疎溶媒性相互作用による高次の会合体の形成や、大環状構造に起因するホスト・ゲスト錯体形成などの、従来はほとんど知られていなかった会合挙動を見出した。

3. 環状アリールアセチレンの固液界面における多孔性二次元分子ネットワークの構築

最近、ボトムアップ型有機エレクトロニクスや反応場構築の観点から、分子の自己集合を利用した固体表面における二次元ナノ構造、なかでも多孔性の分子ネットワークの形成に多大な関心もたれている。戸部氏は、三角形の環状共役アリールアセチレンの構造的特徴を活

用した二次元分子ネットワークの形成を着想し、STMを用いた表面観測を駆使することによりこの分野で画期的な成果を挙げた。すなわち、液体と固体基板の界面において、三角形分子がそれに取り付けたアルキル鎖間のvan der Waals相互作用によりハニカム型の分子ネットワークを形成することを見出した。ハニカム構造の二次元キラリティーの制御も行えることを実証した。また、多孔性分子ネットワーク形成条件を精査することにより半定量的な熱力学モデルを立て、分子集合体の構造パターンを予測する指標を提唱した。さらに、単一あるいは複数の分子から構成される分子クラスターが、多孔性分子ネットワークの大きさに適合する形で共吸着されることを見出し、機能性発現の手掛かりを得た。

4. 高歪みパラシクロファンの合成

戸部氏は、独自の合成法を開発することにより、高度に歪んだパラシクロファンの化学においても特筆すべき成果を挙げた。すなわち、プロペラン誘導体のカルボカチオン転位あるいは熱的原子価異性化反応により、単離可能な最小架橋パラシクロファンであった[6]パラシクロファンの効率的な合成法を開発し、その構造や反応性を解明した。また、光化学的原子価異性化により、検出可能な最小架橋の[5]パラシクロファンのNMRによる同定にも成功し、高度に歪んだ系における芳香族性を実験的に検証した。さらに、最も高度に歪んだ芳香環をもつアントラセノファン誘導体の合成と単離に成功し、歪みに起因する多くの異常反応性を明らかにした。

以上のように、戸部氏は新しい合成法を開拓することにより、高歪みパラシクロファンやシクロカーボンという未知の不安定分子を合成し、様々な分光学的手法を用いてその構造を解明した。これらは世界中の化学者がターゲットとして競った分子である。また超分子集合体の研究においては、有機合成化学の力量を活かして表面化学にアプローチするという他に例を見ない研究を展開した。このように、同氏は有機合成化学と構造有機化学に立脚しつつ、異分野との境界領域において有機化学のフロンティアを開拓した。よって同氏の業績は有機合成化学協会賞に値するものと認められる。

【略歴】昭和54年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了

現在 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授