

九州大学大学院薬学研究院・助教 臼井 一晃 氏

Kazuteru Usui



〔業績〕 「ヘリセンの螺旋構造内部空間に着目した機能性分子の創製研究」

ヘリセンは、複数の芳香環がオルト位で縮環した多環式芳香族化合物群の総称であり、キラル素子としての幅広い応用が期待されている。それゆえに多くの合成例が報告されているが、適切な位置に特定の官能基を導入できる精密合成法の開発は、ヘリセンの機能創出の面で重要な課題である。臼井氏は構造的特徴に着目した独自の分子設計を基盤として、螺旋構造内部に置換基を有するヘリセン類の新規合成手法の開発に成功し、これを足掛かりとしたヘリセン型ホスフィン配位子の開発および特異な自己集積構造を形成するヘリセン分子の開発において、顕著な成果を上げてきた。以下にその概要を示す。

1. 螺旋構造内部置換型[5]ヘリセン類の合成研究

ベンゼン環 5 個からなる[5]ヘリセンの螺旋構造内部に置換基を有する螺旋構造内部置換型[5]ヘリセン類は、高いラセミ化耐性エネルギー（螺旋反転の活性化エネルギー）を有することが見込まれるため、コンパクトな不斉素子としての応用が期待される。しかし、既報の酸化的光環化反応による合成手法では収率の低さや副反応などの問題点を抱えており、より効率的かつ多様性を志向した合成法の確立が希求されていた。臼井氏は、塩化白金触媒によるアルキン前駆体の環化異性化反応を鍵工程とすることで効率的な構築法の開発に成功した。さらに、置換基が螺旋幾何構造に与える効果を明らかにし、ラセミ化耐性エネルギーが極めて高いことを明らかにした。

2. ヘリセン型ホスフィン配位子の開発

更に臼井氏は、前述の螺旋構造内部置換型ヘリセンの合成を突破口として、螺旋構造内部にホスフィン基を有するキラル配位子を設計した。具体的には、螺旋一回転あたりの長さ（螺旋ピッチ長）が異なる2つのキラル配位子の合成に成功した。これらの配位子は、ホスフィンに加えてヘリセンの π 共役面も金属に対する配位点として機能することが DFT 計算及び X 線結晶構造解析から推定され中心金属の電子構造と不斉環境を高度に制御できることが期待された。実際に、パラジウム触媒による不斉アリル位置換反応および不斉鈴木-宮浦カップリング反応に適用した結果、いずれの反応も高収率、高エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した。この結果は、過去に報告されている類似の反応に比べて収率、立体選択性共に著しく優れており、非常にコンパクトな螺旋不

斉配位子を有する触媒が不斉合成に極めて有効であることを実証したものである。

3. クマリン縮環型[6]ヘリセンの合成研究

ヘリセンは特異な構造や光学特性を有することから、キラル機能性材料としての幅広い応用も期待されている。ヘリセン骨格への官能基化やヘテロ原子の導入は、単量体の物性制御のみならず分子の集合状態における高次構造制御においても重要である。しかし、多くのヘリセン分子は結晶状態において CH/ π 相互作用によるヘリンボーン構造をとりやすく、柱状（カラムナー）構造の形成が困難であることが知られている。臼井氏は、独自に設計したクマリン縮環型ヘリセンの螺旋構造内部置換基が、積層構造形成時に生じる内部空洞を適度に充填することで、その高次構造を安定化できる可能性を DFT 計算により予想しそれを実証した。クマリン縮環型[6]ヘリセンの合成は、[5]ヘリセン構造を有する前駆体に対し金触媒を用いた分子内ヒドロアリール化反応を適用することで合成した。この合成では、キラル金触媒を用いることでエナンチオ選択的な不斉合成法を確立しており、これは螺旋反転を伴った動的速度論的光学分割法の希有な成功例ともいえる。さらに、光学活性体として調製したクマリン縮環型ヘリセンが、予想どおり結晶状態において望みの柱状構造を形成していることを明らかにし、内部置換基の選択が極めて重要であることを実証した。

以上のように、同氏はヘリセンの螺旋構造内部に官能基を導入する有機合成化学的な基礎技術を確立したことに加え、その多様な機能性を見出した。特に、独自の作業仮説に基づくヘリセン型ホスフィン配位子の開発や特異な集積能を有する蛍光性ヘリセンの開発は、関連分野の発展に大きく貢献するものであり、国内外から高い評価を受けている。従って同氏の業績は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 20 年九州大学大学院薬学府創薬科学専攻博士課程修了

現在 九州大学大学院薬学研究院 助教