

北海道大学大学院理学研究院・准教授
Yusuke Ishigaki

石垣 侑祐 氏



(業績) 「レドックス化学による高歪有機分子の構築と機能開拓」

化学結合は、物質を構成する基本概念の一つである。特に、炭素を主とする有機化学においては、炭素-炭素 (C-C) 共有結合が有機分子の根幹を成す。このC-C共有結合は本来剛直なため、その結合長や結合角といった構造パラメータは、結合の次数、あるいは混成軌道によって基本的に決まった値をとる。一方、高度に歪んだ分子ではこの標準値から逸脱することで、特異な構造及び機能を発現し得るが、如何にして歪みを付与するかが課題となっていた。石垣氏は、レドックス化学を用いた独自のアプローチにより高歪有機分子を構築し、光や熱などの外部刺激を用いることで従来にない応答機能を実現した。以下に主な業績の概要を示す。

1. 極度に伸長した C-C 単結合

C-C 単結合の標準結合長は 1.54 Å であり、ほぼすべての有機分子においてこの値を示す。嵩高い置換基により大きな立体反発を導入することで結合は伸長し得るが、伸長した弱い結合であるが故に安定な化合物として単離することは困難である。同氏は、剛直な sp^2 炭素骨格で弱い結合を保護するコア-シェル型構造を考案し、高度に歪んだ化合物を前駆体ジカチオンの還元により巧みに合成した。高温、酸素下でも極めて安定であることを見出し、X線結晶構造解析により 1.806(2) Å という結合長の観測に成功した。さらに、結合電子の存在と C-C 対称伸縮振動が理論値と一致することを明らかにし、1.8 Å を超える結合の存在を初めて実験的に証明した。

続いて同氏は、伸長した結合が単なる記録に留まらず、極限状態でこそ発現する特異な性質を見出した。すなわち、伸長した結合の遠隔位に位置する二重結合間の光/熱異性化に伴って、最大で 5% も結合が伸縮することを明らかにした。これは、長い結合が容易に伸縮し得るといった共有結合の新たな側面を初めて示したものであり、この柔軟性に起因する酸化特性の劇的な変調も同時に達成した。

2. 平面から逸脱した C=C 二重結合

一般に C=C 二重結合は平面構造をとる。周囲に嵩高い置換基が導入されると、結合の伸長ではなく非平面化という歪みが現れるため、折れ曲がり型、あるいはねじれ型といった構造が発現し得る。しかしながら、複数の構造間の定量的なスイッチングが困難なこと

から、外部刺激による応答挙動の観測は限定的なものとなっていた。同氏は、歪んだ二重結合を分子内に二つ有するヘプタフルバレン誘導体をジカチオンの二電子還元により構築し、二種類の折れ曲がり型異性体の単離に成功した。さらに、これら異性体間の光/熱定量的相互変換に基づき、光照射によって得られる一方の異性体を選択的に酸化できることを見出した。本成果は、完全な酸化特性スイッチングを実現した初めての例である。

次に同氏は、ねじれ型構造の創出による物性制御を目指し、立体反発を適度に減少させたテトラチエニルアントラキノジメタン誘導体を合成した。メトキシフェニル体において、低温溶液中では閉殻の折れ曲がり型構造が支配的に存在する一方、室温溶液中ではねじれ型のジラジカル種の寄与が発現することを見出した。これにより、熱平衡による閉殻/開殻構造制御に基づく酸化特性制御を実現した。

3. レドックス化学によるアセン構造制御

芳香環は機能性分子に広く見られるビルディングブロックであり、一次元状に連結した $[n]$ アセン類は刺激応答性という観点でも注目されている。しかし、高次アセン ($n \geq 4$) では選択的な分子間反応を行うことは困難である。同氏は、レドックス反応により芳香環の可逆的な形成が可能な点に着目し、実際にレドックス化学によるアセン構造の精密な制御 ($[1] \rightarrow [5] \rightarrow [3] \rightarrow [1]$ アセン) を実現した。これらの相互変換に際し、カチオン種では 1000 nm を超える近赤外領域に分子内電荷移動遷移に基づく吸収帯が現れ、その応用展開も期待される。

以上のように、石垣氏はレドックス化学により高歪有機分子を創出し、外部刺激による構造制御に基づき前例のない機能創出を実現した。これらの研究業績は、化学結合の新たな可能性を切り拓いた点で関連分野の発展に広く貢献するものであり、その学術的意義は極めて大きい。よ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 24 年 北海道大学大学院理学院博士課程修了
現在 北海道大学大学院理学研究院 准教授