

奨励賞

小西 彬仁氏 (大阪大学大学院工学研究科・助教)



(業績)「金属種を活用した奇数員環構築が拓く新しい非交互炭化水素類の合成と機能解明」

特異な電子構造や新しい分子構造をもつ π 電子系の創出は、基礎学術的な興味はもとより、有機材料の飛躍的な性能向上に直結し、極めて重要な課題である。とりわけ、共役奇数員環を含む非交互炭化水素類は特有の軌道対称性に由来する諸物性を示し、電子材料への応用展開が期待されてきた。ところが、 π 電子系を構築する有用な反応が多数開発されている今日においても、非交互炭化水素骨格を特徴付ける共役奇数員環(5-7, 5-5, 7-7員環)の構築は難しく、本分野発展の大きな妨げとなってきた。この課題に対し小西氏は、効率合成法の開発に基づく新しい非交互炭化水素類の創成に成功し、合成した分子骨格に宿る電子状態の詳細解明と機能展開を実施した。以下に代表的な業績の概要について示す。

1. ルイス酸金属と sp 炭素結合を活用した非交互骨格の構築

新規な非交互炭化水素類の創製は、ベンゼン環に代表される交互炭化水素系では実現し得なかった秀逸な機能展開が期待でき、重要な課題である。同氏は、ルイス酸金属種と sp 炭素結合の組み合わせに注目し、新しい非交互骨格の構築法を開発した。まず、エンジン骨格に銀イオンを作用させ、アズレン(5-7員環)を含む縮合多環芳香族化合物の合成を達成した。エンジンの銀イオンに対する配位が分子内渡環反応の駆動力であることを見出した。次に、 sp 炭素結合として共役ビスクムレン骨格に着目した。ガリウム(III)塩との作用から、従来にない縮環様式をもつペンタレン(5-5員環)化合物への触媒の変換反応を見出した。ガリウム(III)塩の中程度のルイス酸性と高い π 電子親和性が、クムレン π 結合の触媒の活性化に重要であり、従来の遷移金属触媒等に基づく手法では合成できなかった縮環様式を構築することができた。さらに、分子内にアセチレンとカルボニルを有するビアリアル化合物に、インジウム(III)塩を作用させ、共役7員環エノン構築反応を開発した。カルボニル酸素のルイス酸への配位が反応進行の鍵であることを見出した。得られた共役7員環エノンは非交互炭化水素の重要な合成前駆体であり、得られた生成物を起点に含7員環非交互炭化水素類への合成を展開した。このように、同氏はルイス酸金属種と sp 炭素結合の相互作用を活用し、一般性の高い非交互炭化水素骨格構築法の開発

に貢献した。

2. 非交互炭化水素に宿る電子状態の解明と機能展開

同氏はさらに、非交互炭化水素が示す特異な電子状態を詳細に解明した。特に、 π 電子の非局在様式の制御に着目した電子状態の評価を実施した。まず、インジウム(III)塩を用いた二重結合連結反応を用いジベンゾ[a,f]ペンタレン類を合成し、その性質評価から、「反芳香族性と開殻性」の相関関係の解明を達成した。反芳香族性と開殻性は、互いの類似性が古くから指摘されていたが、明確な関係性の理解は手付かずであり、同氏が創製した分子系により、はじめてその関係性が明確となった。また、一部の誘導体はホール輸送能を示し、特異な電子状態が材料として活用できる可能性も提示した。加えて、ヘプタレン系化合物の評価から、ペンタレン類の研究で見出した反芳香族性と開殻性の支配要因の一般性を実証した。さらに、共役7員環エノンの合成を基点とし、ビスペリアズレンの合成を達成し、「開殻性と電荷分離状態」が共存する特異な電子状態の存在を明らかにした。置換基による二つの状態制御を達成し、開殻性と電荷分離状態が共存した分子系の学理を提唱した。ジベンゾ[a,f]ペンタレンやビスペリアズレンは半世紀以上追求されてきた本分野の大きな未踏課題であった。これらの分子の具現化が、特異な電子状態へのアプローチを可能とし、 π 電子の非局在様式の理解の進展に大きく貢献した。

以上のように小西氏は、ルイス酸金属による非交互炭化水素の合成法の開発を基盤に、従来合成不可能であった分子群の合成を達成した。さらに、それらの分子が示す特異な電子構造の解明と機能化を実現した。これらの成果は、有機材料の高機能化において、精緻に設計された π 電子系の合成の重要性を強調するもので、同氏の貢献は極めて大きく世界的にも高く評価されている。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られ、ここに選定した次第である。

【略歴】平成25年 大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了

現在 大阪大学大学院工学研究科 助教