

奨励賞

井本 裕顕氏 (京都工芸繊維大学分子化学系・准教授)

(業績)「炭素-ヒ素結合形成反応の開発に基づく機能性有機ヒ素化学の創出」



ヘテロ元素を有機分子に組み込むことで、一般的な炭化水素では困難な構造・物性・反応性を実現する取り組みが長年にわたって行われてきた。このなかで取り残された元素に“ヒ素”が挙げられる。有機ヒ素化合物においては、揮発性と毒性を併せ持った水素化ヒ素や塩素化ヒ素からの炭素-ヒ素結合形成による合成が主流であった。特殊な実験設備を要することが有機ヒ素化学の実験研究から人々を遠ざけることとなり、計算化学的手法へと移行していった。井本氏は、不揮発性の前駆体を用いた有機ヒ素化合物の合成ルートを多数開発し、有機ヒ素化学の実験研究を進めてきた。以下にその代表的な研究業績を述べる。

1. 共役系ヒ素化合物の開発

不揮発性前駆体として環状オリゴアルシンに着目し、そのヒ素-ヒ素結合を切断することで発生するジヨードアルシン類をもとに、様々な含ヒ素5員環化合物アルソール誘導体を合成した。計算化学的に予測されていたアルソールの電子物性を実験的に実証することに成功するとともに、物性評価によって発光特性・電気化学特性・キャリア移動度・酸化耐性などを明らかにした。また、含ヒ素7員環化合物アルセピンが 8π 電子系を形成し、基底状態ではHückel反芳香族性によって歪んだ構造をとるのに対し、励起状態ではBaird芳香族性を獲得して平面構造へと大きく構造緩和することを見出した。

2. ヒ素含有共役系高分子の開発

ヘテロ元素含有共役系高分子が注目されているが、ヒ素に関してはほとんど報告例がない。同氏は、高分子反応・遷移金属カップリング重合・電解重合により主鎖型アルソールポリマーを合成した。得られたポリマーが、リン類縁体と比して高い酸化耐性・電気化学的安定性をもつことや、金属への配位能を示すことがわかった。さらに、ジチエノアルソールポリマーが、共役系高分子としては最高効率の一重項酸素発生能を示すことや、超耐光性をもつASE発振を示すことを明らかにした。

3. ヒ素配位子ライブラリーの構築

市販で入手できるヒ素配位子はほとんどなく、数多くの市販品が流通しているリン配位子とは対照的である。同氏は、開発した合成法を駆使して、 A_3 型・ A_2B 型・ABC型・二座型といった多彩なヒ素配位子からなる「ヒ

素配位子ライブラリー」を構築した。そしてヒ素配位子のスクリーニングが可能となり、遷移金属触媒反応へと展開した。さらに、ヒ素配位子を基盤としたヘリケート・MOF・金属一次元鎖・包接錯体といった超分子構造体の構築にも成功した。

4. ヒ素配位子を有する発光性金属錯体

アルサフルオレン-白金(II)ジハロゲン錯体が、高効率固体りん光発光を示すことがわかった。また、ヒ素上の置換基を変換する反応を開発し、発光特性に与える置換基効果を明らかにした。これらの研究を行うなかで、興味深い結晶-結晶転移挙動を見出した。アルサフルオレン-白金(II)ジプロモ錯体は無孔性結晶でありながら溶媒蒸気の分子形状を認識して発光をON/OFFするという性質を示した。また、ペンタフルオロフェニル基を有するアルサフルオレン-白金(II)ジヨード錯体が、溶媒蒸気に応答して多孔性結晶と無孔性結晶を可逆的にスイッチングできることも発見した。無孔性結晶での分子形状認識、異なる溶媒蒸気のみでの多孔性-無孔性結晶の切り替えはいずれも過去に例がなく、ヒ素錯体ならではの現象といえる。その他にも、ヒ素配位子を有する発光性銅錯体の刺激応答性やユーロピウム錯体・金と銅の錯塩の発光特性について初めて報告した。

5. ヒ素の特性を活かした触媒反応

アルシンとアルシンオキシドの相互変換は、対応するリン化合物よりも容易である。この性質を利用して、触媒的Wittig反応に高い活性を示すヒ素触媒を系統的に調査した。その結果、1-フェニルアルソランが極めて高い活性と選択性を発現することを示し、計算化学的にメカニズムを明らかにした。

井本氏は、自ら開発した手法に基づき、多彩な有機ヒ素化合物を合成し、ブレイクスルーを起こした。有機ヒ素化学の実験研究が可能となり、ヒ素に特有の構造・機能・反応性を実現してきた。そして、有機化学のみならず、高分子化学・錯体化学に波及効果をもたらし、国内外から高く評価されている。したがって、同氏の業績は有機合成化学奨励賞に相応しいものと認める。

[略歴]平成24年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士課程修了

現在 京都工芸繊維大学分子化学系 准教授