

新谷 亮氏 (大阪大学大学院基礎工学研究科・教授)

Ryo Shintani



(業績)「拡張 $\pi$ 共役分子の迅速合成を可能にするロジウム触媒を用いた縫合反応の開発」

Development of Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction that Enables Facile Synthesis of Extended  $\pi$ -Conjugated Molecules

拡張 $\pi$ 共役化合物は、有機材料としての利用が期待されており、その多くが縮環構造を有する。これらは一般に、多段階反応による逐次的な環構築を経て形成されるため、合成効率が低く、アクセス可能な分子構造にも大きな制限がある。したがって、拡張 $\pi$ 共役系に基づく新規機能性分子の創出においては、これらの問題を解決する革新的な合成法の開発が必要である。このような背景のもと、新谷氏は、調製容易な互いに異なる非共役型のオリゴ(アルキン)2分子間で縫い合わせるように複数の炭素-炭素結合を連続的に形成して縮環型拡張 $\pi$ 共役化合物を短段階で一挙に組み上げる新しい合成手法「縫合反応」を考案した。以下に業績の概要を述べる。

1. 縫合反応の開発による新規縮環 $\pi$ 共役化合物の合成

本業績の核心となる「縫合反応」とは、同氏が独自にデザイン・開発した反応であり、架橋部位となる連結基で結合した非共役型のオリゴ(アルキン)2分子間で遷移金属触媒を用いた連続的なアルキン挿入反応を起こして、架橋型の拡張 $\pi$ 共役分子を一挙に構築する全く新しい合成アプローチである。ロジウム/ジエン錯体を触媒に用いることで、穏和な条件下において縫合反応が効率よく進行し、この反応をケイ素で連結したオリゴ(アルキン)に対して適用することにより、従来法では合成困難な、高度に縮環した新規縮環オリゴシロール類が効率よく合成される。この手法で得られるケイ素架橋 $\pi$ 共役分子は、 $\pi$ 共役系が伸長しても空気下で高い安定性を示し、可逆な酸化還元特性を有するとともに、従来の拡張 $\pi$ 共役系とは全く異なる電子的性質を示す。また、開発した縫合反応は合成手法としての優れた汎用性を有しており、ケイ素架橋の拡張 $\pi$ 共役系ばかりではなく、炭素、ゲルマニウム、硫黄、リンなど他の架橋部位をもつ新規類縁体の合成にも適用できるほか、光電子材料などへの利用が期待されるジベンゾ[*a,e*]ペンタレンの新たな合成法としても利用可能である。さらに、縫合反応を鍵過程とし、アルケンの異性化反応や遠隔位での求核置換反応などと組み合わせた連続反応系へと展開することにより、発光性の多置換フルオレン類を高い収縮性で自在に合成することも可能である。

2. 縫合重合の開発による新規 $\pi$ 共役ポリマーの合成

同氏はまた、縫合反応を重合反応系「縫合重合」へと展開することにより、従来法ではアクセス困難な縮環型 $\pi$ 共役ユニットを繰返し単位とする新規 $\pi$ 共役ポリマーを高効率で合成する手法の開発にも成功した。通常、 $\pi$ 共役ポリマーは、繰返し単位となる $\pi$ 共役ユニットをもつモノマーの重合反応によって合成されるが、あらかじめ安定なモノマーとして合成することが困難な繰返し単位をもつポリマーへのアクセスには大きな制限がある。これに対して、本縫合重合は、調製容易な非共役型のオリゴ(アルキン)をモノマーとし、ロジウム/ジエン触媒を用いた2分子間での連続的なアルキン挿入反応を連鎖的に行うことによって、繰返し単位となる架橋型の拡張 $\pi$ 共役ユニットとポリマー鎖の伸長を一挙に実現する全く新しい重合アプローチである。この新規重合法を用いることにより、従来法ではアクセスできない架橋型 $\pi$ 共役ユニットをもつ高分子量ポリマーが合成可能となり、得られたポリマーは剛直な架橋構造によって、伸長した有効共役長をもつとともに耐熱性にも優れていることがわかった。さらに、ジアルキニル(ヘテロ)アレーンをモノマーとした縫合重合では、重合に続いて芳香族化を駆動力とした主鎖のアルケン異性化が起こり、対応するポリ(アリーレンビニレン)が得られる。ポリ(アリーレンビニレン)は発光性・導電性材料としての利用が期待されているが、従来の合成法では繰返し単位となるアリーレン部位をあらかじめモノマー構造にもたせておくことが必須であった。これに対して、本重合法では、重合過程において繰返し単位となるアリーレン構造が構築されるため、従来法ではアクセスできないポリ(アリーレンビニレン)類を簡便に合成できる。

以上、新谷氏は、従来法では合成困難な拡張 $\pi$ 共役分子の合成を可能にする強力な手法として「縫合反応」を独自に開発した。また、これを高分子合成へと展開した「縫合重合」によって、新たな $\pi$ 共役ポリマーの創出が可能となったことも特筆すべき点であり、有機合成化学、有機高分子化学への貢献は大きい。よって、同氏の業績は、有機合成化学協会日産化学・有機合成新反応/手法賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。