

奨励賞

土戸 良高氏（東京理科大学理学部第一部化学科・助教）



（業績）「Au(I)-C 結合を利用したシクロパラフェニレン類の革新的合成法の開発」

ベンゼン環がパラ位で環状に連結した $[n]$ シクロパラフェニレン($[n]$ CPP, n はベンゼン環の数)は、その魅力的な分子構造に加えて、特徴的な光・電気化学的物性を示すため、注目を集めている分子群である。 $[n]$ CPPは、ベンゼン環が歪んだ分子構造から長らく合成不可能な夢の分子とされていたが、2008-10 年にかけて国内外の研究者が独自の合成手法を確立し、現在では様々な環サイズの $[n]$ CPP や誘導体の合成が達成されている。土戸氏は、2020 年に Au(I)-C 結合をもつ大環状金錯体を経由した $[n]$ CPP の新規合成法の開発に成功し、その後、本手法が様々な基質に適用できることを見出している。以下に同氏の代表的な業績の概要を示す。

1. 大環状金錯体を経由した[6]CPP の新規合成法の開発

同氏は、大環状金錯体を経由する革新的な CPP 合成法を確立し、従来困難であった[6]CPP を短段階かつ高収率で合成することに成功した。具体的には、4,4'-ジフェニルジボロン酸を出発物質とし、これと金錯体 $\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dcpm})$ (dcpm = ジシクロヘキシルホスフィンメタン)を塩基性条件下で反応させることで、三角形の大環状金錯体 $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{dcpm})]_3$ が選択的に生成することを見出し、この金錯体に PhICl_2 を作用させ C-C 結合形成反応を伴う還元的脱離を進行させることで、[6]CPP を合成することに成功した。同氏の合成法では高価な金を化学量論量使用するが、脱離時に原料と同じ二核金錯体が副生し、これを再利用することができる。すなわち、本手法は CPP を低コストかつ低環境負荷で合成できるため、将来的な CPP の大量供給への貢献も見込まれる成果である。

2. 大環状金錯体を経由したメトキシ修飾[6]CPP 誘導体の合成と超分子化学への展開

同氏は、本合成法が複数の置換基を有するアレーンジボロン酸にも適用できることを見出し、すべてのベンゼン環にメトキシ基が2つ導入された[6]CPP 誘導体の合成に成功した。この化合物は、同氏が開発した手法でのみ合成が可能である。分子内に12個導入さ

れたメトキシ基の電子供与能により、無置換 CPP では困難なアルキル鎖の包接が可能であることを見出し、メトキシ置換 CPP が新たなタイプの超分子ホストとして機能する可能性を示した。さらに同氏は、この性質を用いてアルキル鎖を軸分子とする CPP[2]ロタキサンの合成にも成功し、この化合物を二電子酸化することで all-*cis*-[24]annulene²⁺ 型の面内芳香族性が発現することを明らかにした。これは、面内芳香族性の環内部の磁気的環境を実験的に観測した初めての例であり、アルキル鎖を強く包接するメトキシ置換 CPP の特性により達成できた成果である。

3. 大環状金錯体の結合交換を利用した新しい CPP 合成法の開発

同氏は、本合成法を3-5個のベンゼン環が連結した長いジボロン酸に適用することで、対応する[9]CPP, [12]CPP, [15]CPP を高収率で得ることに成功し、大環状金錯体を経由する方法の一般性を示した。研究の過程で同氏らは、大環状金錯体の Au(I)-C σ 結合が分子間での可逆な結合交換を経て最も安定な構造に収束していることを見出し、これが高い環化効率の鍵であることを明らかにした。さらに同氏らは、この動的共有結合を利用し、異なる芳香族配位子をもつ2種類の大環状金錯体を再組織化することで、新たな $[n]$ CPP の合成法である再組織化法を開発した。

以上のように土戸氏は、大環状金錯体を経由する独自の CPP 合成法を駆使して、従来合成が困難であった大環状 π 共役系の創出を次々に達成した。同氏の合成法は国際的にも大きな注目を集め、すでに CPP 誘導体の合成法の新たなスタンダードとなっている。以上の成果は、有機合成化学のみならず広範な関連分野の発展に大きく寄与するものであり、同氏の業績は有機合成化学協会奨励賞に値すると認められる。

【略歴】平成 26 年 東京工業大学総合理工学研究科化学環境学専攻博士後期課程修了

現在 東京理科大学理学部第一部化学科 助教