

奨励賞

岩田 隆幸氏 (九州大学先導物質化学研究所・助教)



(業績)「トリプチセンの効率合成法の開拓とそれに立脚した機能性分子の創製」

sp^3 炭素と π 系が組み合わさった非共役 π 分子は、 π 電子系としての機能を有しながらも特異な三次元骨格を有することから、独特な分子空間を構築でき、それを特徴とした新しい機能性分子としての応用が期待される。非共役 π 分子の1つであるトリプチセンは、3つのベンゼン環がビシクロ[2.2.2]オクタトリエン骨格に縮環したプロペラ型分子であり、また、その骨格を含む分子はイプチセンと総称される。トリプチセンは、その剛直かつ対称性の高い構造から機能性空間の構築に有用と期待されるが、置換様式を精密に制御した誘導体の合成には問題が残されていた。例えば、従来のトリプチセン合成は、アントラセンとベンザインあるいはベンゾキノンの Diels-Alder 反応に基づいており、置換トリプチセンの合成においては位置選択性および収率の低さが問題となっていた。岩田氏はこれら問題の解決に挑み、置換トリプチセンの位置選択的および効率的な合成法を開発するとともに、その独自の三次元骨格を活かした機能性分子の開発に成功した。以下にその概要を述べる。

1. イノラートとベンザインの三連続環化付加を用いた 1,8,13 位置換トリプチセンの合成

上述の位置選択性の問題に対して同氏は、イノラートと置換ベンザインの三連続環化付加を基盤とした置換トリプチセンの合成法を見出し、これを解決した。本法は全体として、三重結合を切断しながら、6つの C-C 結合を一挙に形成する点で他に類を見ない手法である。さらに本法で特筆すべきは、3-シリル-, CF_3 -ベンザインなどを用いると、他法では得難い *syn*(1,8,13 位)置換トリプチセンだけを位置選択的に与える点である。また、得られたトリプチセンをさらに変換することにより、より多様な置換様式のトリプチセンが合成可能となる。例えば、トリシリルトリプチセンのシリル-ハロゲン交換に続いて各種のカップリング反応を行うことで多様な置換基を有する *syn* 置換トリプチセンの合成に成功した。

2. トリプチセンを土台とした特異な空間の創出

同氏はトリプチセンが有する特異な空間を巧みに利用した機能性分子の創出に成功した。従来、トリプチセンはホスト分子や多孔性ポリマーなどの機能性分子の開発に応用されてきたが、それらの研究ではトリプチセンのプロペラ構造に起因する羽と羽の間の分子空間が利用されていた。これに対して同氏は、*syn* 置換トリプチセン

が 1,8,13 位置換基の間に有する分子空間に着目して分子設計を行った。すなわち、トリプチセンはすべての C-C 結合の回転が抑制された堅牢な骨格を有することから、1,8,13 位に導入した置換基は同一方向に配列され、これらの中に特異な分子空間を形成する。この特徴を活かして、同氏は以下の分子空間の構築、反応開発に成功した。① Br 基とシリル基を 1,8 位にもつトリプチセンに Pd 触媒を作用させると、分子内檜山カップリングが進行し、シリル基上の置換基が 1 位へと移動することを見出した。この手法を駆使して、混み合った 1,8,13 位にそれぞれ異なる置換基をもつキラルトリプチセンの合成に初めて成功した(キラル空間の構築)。②トリプチセン上の空間を触媒反応場として利用した配位子を開発し、極めて高い触媒回転数を示すカップリング反応を実現した(触媒空間の構築と応用)。③トリプチセン上に疎水性相互作用空間を構築し、これを用いて脂質分子の凝集制御に成功した(疎水性相互作用空間の構築と応用)。

3. 活性アントラセンを用いた高次イプチセンの合成

従来法におけるもう1つの問題であった反応収率の低さを解決するために、同氏は上述のイノラート法で生成する電子豊富な「活性アントラセン」中間体に着目した別法を開発した。すなわち、アントロンの脱プロトン化から調製した活性化アントラセンとベンザインを反応させる効率的なトリプチセン合成法を確立した。さらに本手法を拡張し、分子内に活性アントラセン部位とベンザイン部位を併せ持つ ambident アントラセンを利用する手法を開発した。これにより、トリプチセン単位を繰り返し連結した高次イプチセンの系統的合成を達成し、史上最長の鎖状イプチセンの合成にも成功した。

以上のように、岩田氏は三連続環化付加を基盤とした置換トリプチセンの位置選択的合成法を確立し、さらにそれにより得られるトリプチセンの特異な分子骨格を活かした反応制御・空間設計を通じて、これまでにない空間特性と機能性を備えた分子を創出した。これらの研究は、非共役 π 分子トリプチセンの新たな化学を拓くものであり、国内外で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ふさわしいものと認める。

[略歴] 平成 27 年 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 博士後期課程修了

現在 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 講師