

協会賞(学術的なもの)

灰野 岳晴氏(広島大学大学院先進理工系科学研究科・WPI-SKCM²・教授)



(業績)「大環状分子の精密構造修飾による超分子集合体の開発」

灰野岳晴氏は、大環状芳香族分子カリックス[4]アレーン類の独創的な構造修飾を基盤として、巨大キラルカプセルや三重らせん集合体などの革新的な超分子構造を創出し、不斉認識・不斉誘起・不斉触媒・不斉増幅を高次に統合した機能性超分子化学を切り拓いた。以下に代表的な業績を述べる。

1. 配位結合により形成されるキラルな超分子カプセルの合成とキラル機能の創出

レゾルシノールとアルデヒドの縮合により得られるカリックス[4]レゾルシンアレーンを架橋して形成されるキャピタンド分子は、ホスト分子としてこれまで広く利用されてきた。しかし、その空孔は小さく、包接できる分子はメタン程度のサイズに限られていた。この制約を克服するため、同氏はキャピタンドの開口部に金属配位能をもつピリジン配位子を導入した新規のキャピタンド分子を設計・合成した。続いて、この分子に銅イオンを作用させることにより、自己集合を介して超分子カプセルを合成することに成功した。このカプセルは元のキャピタンド分子の約15倍の体積の空孔($V: 740 \text{ \AA}^3$)を有し、分子長14 \AA のゲスト分子をCH/ π 相互作用に基づいて選択的に包接することが明らかになった。

合成した超分子カプセルには右巻きのP体と左巻きのM体の光学異性体が存在し、配位性溶媒中で両者は動的平衡状態にある。そこで、この超分子カプセルにキラルなゲスト分子を包接させることにより、らせんの巻き方向に偏りを生じさせ、その後、ゲスト分子を取り除くことで光学活性な超分子カプセルを得ることに成功した。この超分子カプセルは、アキラルなゲスト分子に対して光学活性な立体配座を誘起し、キラルな機能を付与することが可能である。例えば、アキラルな近赤外発光性分子を包接した超分子錯体内では、ゲスト分子がねじれ構造をとることで近赤外領域における円偏光発光(CPL)が観測された。さらに、アキラルなピリジン触媒分子を包接した超分子錯体は、立体選択的なアセチル化反応を通じて2級アルコールの速度論的分割を可能にする。この反応では、超分子カプセルの外周部に形成されたキラルポケットが立体選択性発現の鍵となっており、カプセル外表面で触媒反応を実施するという新規概念を実証した。この結果は、超分子不斉触媒のさらなる発展に寄与する重要な知見である。

2. カリックス[4]アレーン三重らせん集合体を用いた不斉増幅の創出

カリックス[4]アレーンについても、ホスト分子として実用化するには空孔を拡張する必要があった。同氏はまず、カテコール配位子を導入した新規なカリックス[4]アレーン誘導体を設計し、鉄イオンとの配位により三重らせん超分子錯体を合成することに成功した。この錯体は右巻きのP体と左巻きのM体が動的平衡状態にあるため、通常、ラセミ体として存在する。CH/ π 相互作用を駆動力として、この拡張された空孔に選択的に包接されるキラルゲスト分子との会合では、(R)-ゲスト分子とM体、(S)-ゲスト分子とP体の包接錯体が優先的に形成された。しかし、1つの包接空孔しかもたないこの超分子錯体においては、ゲスト分子の光学純度を越えるらせん不斉誘起(不斉増幅)は達成されない。

同氏は、らせん不斉の増幅が可能な超分子系の構築を目指し、上記超分子錯体を3つ連結した超分子三重らせん錯体を開発した。この新規の錯体は3つのキラルな包接空孔を有し、いずれかの空孔にキラルゲスト分子が包接されると、残りの空孔が協同的にらせん反転を起こし、すべてが同じ巻き方向をもつ片巻らせん構造を形成する。このようにして、不斉増幅が実現されると考えた。

3つ連結した超分子錯体は、連結前の超分子錯体と同様にP体とM体が動的平衡状態にあった。3分子の(R)-ゲスト分子を包接させると、片巻らせん構造のM体との包接錯体が優先的に生成した。この結果、ゲスト分子のキラリティーによってらせんの巻き方向を制御できることが明らかとなった。そこで、光学純度が異なるゲスト分子を用いて片巻らせんの誘起の程度を調べたところ、ゲスト分子自身の光学純度を越える片巻らせんが誘起されていることが判明し、3つ連結した超分子錯体が理想的な不斉増幅系であることが実証された。

以上のように、灰野岳晴氏は独創的な超分子錯体構造を構築し、不斉増幅などの超分子機能を開拓してきた。これらの革新的な業績は有機合成化学協会賞に相応しいものと認める。

【略歴】平成4年 広島大学大学院理学研究科博士課程後期単位取得退学(平成4年博士(理学)取得)

現在 広島大学大学院先進理工系科学研究科・WPI-SKCM² 教授