

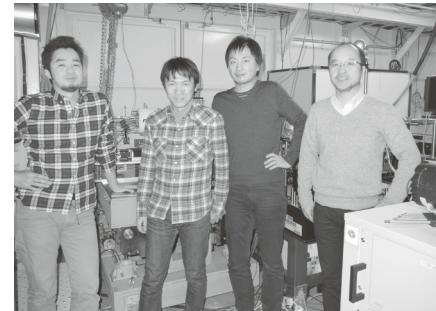
文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)  
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## π造形科学 NEWS Vol. 07

# 放射光で化学反応の瞬間を「見る」

足立 伸一博士(高エネルギー加速器研究機構)



足立 伸一博士 (右端)

——足立さんの専門は放射光による精密X線解析ということですが、昔からこのジャンルに取り組まれていたのですか？

**足立** 高校の頃に、福井謙一先生がノーベル化学賞を受賞されたと聞いて、憧れを持ちました。それで京大に入り、福井先生の弟子筋に当たる森島績先生の研究室に所属したのです。森島先生はNMR、特にタンパク質の解析を行っておられ、私もそちらの研究をしていました。

——では、生化学分野に近い研究をされていたのですね。

**足立** 博士号取得後、坂部知平先生の研究室で、放射光によるタンパク質の動的構造解析を行うようになり、ビームラインの建設などに携わりました。その後、理研を経て2003年から現在の職場(高エネルギー加速器研究機構、KEK)に移り、金属錯体など低分子の解析にも取り組むようになりました。



KEKの放射光施設

——放射光による時間分解X線解析という手法で、どういうことがわかるのですか？

**足立** 固体表面や有機結晶など、反応の際に原子がどう動くかを追跡できます。

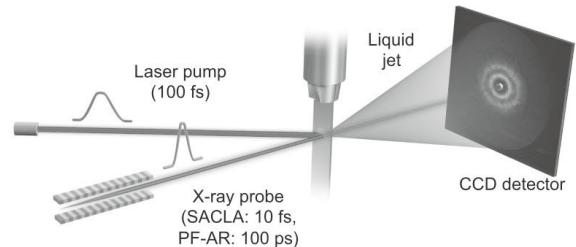
——最近の成果は？

**足立** 溶液中の金シアノ錯体の光反応ダイナミクスを解析した論文が、近くNature誌に掲載予定です。フェムト秒のレベルで、

X線溶液散乱測定法を用いて結合生成の過程を追跡しました。

——化学反応の瞬間を「見る」のは、化学者にとって究極の夢のひとつでしたが、いよいよそれが実現してきたわけですね。

**足立** 今まで化学者の「直観」で何となく捉えていたことが、ようやくサイエンスの目で確認できるようになってきたと思います。



時間分解X線溶液散乱実験の模式図

——π造形領域で取り組みたいこととしては？

**足立** まだ詳細は言えませんが、ユニークな機能を持った化合物がたくさんありますので、いくつかそれらの時間分解X線回折測定を行う予定になっています。また、高圧下や電場下での構造解析も我々の得意とするところですので、こちらでも貢献できるものと思います。

——π造形科学のコンセプトにある、ダイナミックπ機能、エラスティックπ機能の基礎的部分を担うわけですね。

**足立** 膜に対しても、X線回折は有力な解析手段です。分子の集積体を扱うA02班とも組んで研究を進めていますが、ちょっと画期的なものが見出されてきています。

——発表を心待ちにしております。強力な解析手段であるだけに、さらにいろいろな発見がありそうですね。

**足立** 我々の方法をぜひ活用してもらいたいと思いますし、こちらに滞在して先端的な計測手段を学びたい方も歓迎します。ものづくりと計測の両方ができる人材を育てるこども、重要な目的ですから。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
 $\pi$ 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>



## 世界を驚かせる分子を 忍久保 洋博士(名古屋大学)

忍久保研究室のみなさん（中央が忍久保教授）

——忍久保さんといえば、ポルフィリン誘導体合成のイメージがあります。

**忍久保** 学生や助手時代には有機金属化学領域の、いわゆる反応屋でした。その後、大須賀研究室(京大)でポルフィリン研究の道に入り、今も主要な柱の一つです。それ以外の $\pi$ 電子系化合物も、広く手がけています。

——ポルフィリン関連では、どのような研究がありますか？

**忍久保** ひとつはノルコロールで、ポルフィリン環のメチル炭素を2つ抜いた形に相当します。全体として16 $\pi$ 電子系の反芳香族性を示します(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8542 (2012).)。



——反芳香族性なのに、安定に存在できるのですか？

**忍久保** 予想外に安定です。実は偶然にできた化合物で、我々も驚きました。大量合成可能な反芳香族性化合物は例が少ないので、ノルコロールはこの分野を切り拓く化合物になりうると思います。

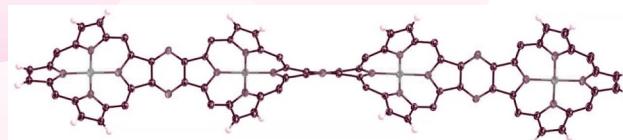
——たとえばどのような研究が？

**忍久保** 反芳香族化合物は、2電子を失うか受け取るかすると、芳香族性となって安定化します。これを利用し、ノルコロールを電極に用いた電池を作りました。従来のリチウム電池より高容量ですし、耐久性も高い電池ができました(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3096 (2014).)。

——これは、まだ面白い応用が出てきそうですね。他には？

**忍久保** ごく最近、大きくねじれたポルフィリンの合成に成功しました。助教の廣戸聰君の仕事です。

**廣戸** 芳香族アミンをDDQで酸化すると、二量化してピラジン環を形成する反応をすでに報告していました。この反応でアミノポルフィリンを酸化的に連結させると、メゾ位の大きな置換基の立体反発を避けて、大きくねじれた形になります。4量体ではねじれ角度が300°にも達し、知られている最もねじれた芳香環となりました(*J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 142 (2015).)。



ねじれポルフィリン4量体

——これは見るからに面白い構造ですね。

**忍久保**  $\pi$ 造形の領域会議でも、非常に大きな反響がありました。ナノマシンの部品になるのではないかなど、いろいろアイディアをいただきました。

——平面から外れた芳香環を作るのは難しいと思いますが、ごく短工程でできてしまうのですね。

**廣戸** 非常に強力な反応ですし、一段階で芳香環が形成できること、条件によってピラジンとピロールを作り分けられることなど、多くの特徴があります。これを活用して、さらに面白い分子が創れると思っています。3月の年会でも発表する予定です。

—— $\pi$ 造形領域で取り組みたいことは？

**忍久保** ノルコロールだけでも、ポルフィリンとの各種物性比較、積層化、高圧下での挙動など、調べてみたいことがたくさんあります。論文発表はまだですが、共同研究者である三宅由寛准教授のグループからも、興味深い化合物が出てきています。面白い分子を作っているという自負はありますので、メンバーと共にその可能性を引き出してゆきたいと思います。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>