

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. 10

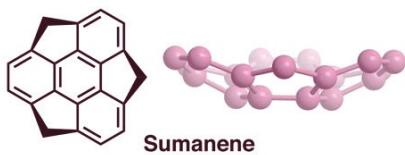


櫻井研究室のみなさん

おわん分子「スマネン」誕生まで 櫻井 英博 博士(大阪大学)

——櫻井さんの合成されたスマネンは、 π 造形領域における「鍵」といえる化合物のひとつですね。

櫻井 フラーレンの一部を切り出した形の化合物で、我々が2003年に初めて合成しました。調べてみて自分でも驚きましたが、この化合物を通じて、計画班のほぼ全員と共同研究が動きはじめています。

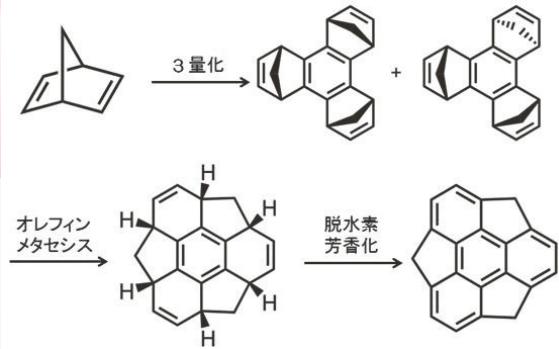


——椀状に曲がった芳香族化合物で、 π 造形のコンセプトにぴったりですからね。この化合物に取り組むまでの経緯は?

櫻井 もともとの発想は、博士課程時代の1993年に遡ります。研究の合間に、スマネンの合成失敗の論文を見かけたのです。こんな簡単な構造の炭化水素がまだできていないのかと驚き、さっそくノートに構造を描いて合成ルートを考えてみました。

——運命の出会いという感じですね。

櫻井 当時のノートを見返すと、ノルボルネンを3量化し、環を組み替えるという基本ルートの発想を、最初から持っていたことがわかります。平面の芳香環からでは無理で、sp³炭素で骨格を作った後、脱水素するしかないと気づいていたんですね。



——出来上がったルートは非常にエレガントです。

櫻井 でもまだまだ、ヘテロスマネンや、より深いバッキー・ポウルなど、合成面でもやることがたくさんあります。またこの構造をどう活かすか、是非新規参入する学生さんには、領域の先生方との議論を通じてよく考えて、 π 造形領域のメンバーを結びつける「ボンド」になってほしいと思っています。

——公募班として、優秀な若手がたくさん入ってきましたね。

櫻井 そうですね。また私たちの研究室にも、新たに焼山佑美准教授が加入しました。我々にない発想で、研究を活性化してくれると期待しています。

——焼山さんのご経歴は?

焼山 イミダゾールオリゴマーの三重らせん型金属錯体の研究で学位取得後、韓国のPOSTECHで、河野正規研究室のPDおよび助教として、5年間研究に携わりました。テーマとしては、MOF中に捕捉した不安定な反応中間体や水素結合等で安定化させた準安定な集合構造についての研究を行っていました。

——それまでと全く違うテーマを選んだんですね。

焼山 それぞれの研究分野、また国による考え方やアプローチの違いを知ることができ、とても大きな経験になりました。

——行き先として韓国を選んだのは?

焼山 河野先生の研究に魅力を感じたこと、また距離的に近いので、日本の研究者と連携をとりやすい点も大きな理由です。最初から助教に近い立場で、研究室の立ち上げから参画することになりました。

——それは貴重な経験ですね。日本に帰ってこられていかがですか?

焼山 研究室がインターナショナルな環境で、ほつとしています。私自身、海外での経験がとても役立ったので、学生にも外を見るよう指導していきたいと思っています。必ず、大きなプラスになると思いますので。

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
 π 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>



田中研究室のみなさん

他の方法でできない化合物を 田中 健 博士(東京工業大学)

——研究のご経歴からお聞かせいただけますか？

田中 東大の農学部林産学科を卒業後、奈良坂紘一先生の研究室で修士号を取り、そこでいったん三菱化学に就職したんです。そちらでは農薬や医薬中間体のプロセス合成研究をしていました。論文博士を取った後、入社7年目にMITのG. Fu教授の研究室に留学しました。

——かなり長く会社に籍を置いておられたのですね。MITではどういう研究を？

田中 当時は面不斎求核触媒の開発が華やかなころで、1年目は面不斎ホスフィンリガンドの開発と不斎触媒反応への応用、2年目は自分で提案してヒドロアシリル化反応の開発と天然物合成への応用に取り組んでいました。

——それがなぜ、大学に戻ってこられたのですか？

田中 実は、会社の農薬部門が売却されることになり、であれば自分で新しい道を拓いてみようと。ちょうど東京農工大で教員の募集があったので応募し、幸い採用されました。2002年10月、准教授として研究室を持つことになり、4年生の学生5人でスタートしました。

——なるほど。自分の研究室を始めるに当たって、掲げたテーマは？

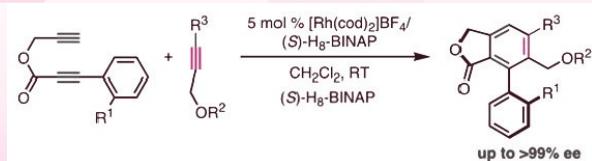
田中 自分のベースは触媒的不斎合成ですが、普通に不斎炭素を作る研究は、四級炭素構築を含めてすでにたくさんありました。なので同じことをしても仕方がない、自分は違う方向を目指そうと考えました。

——違う方向とは？

田中 触媒的に、面不斎やらせん不斎を持った分子を構築しようという目標を立てました。もちろん、クロスカップリングなどで軸不斎を作った例はあります。ただそれは、立体障害が大きいので効率はよくありません。そこで、触媒的に芳香環を作りながら、不斎構造を構築するという方向を考えました。

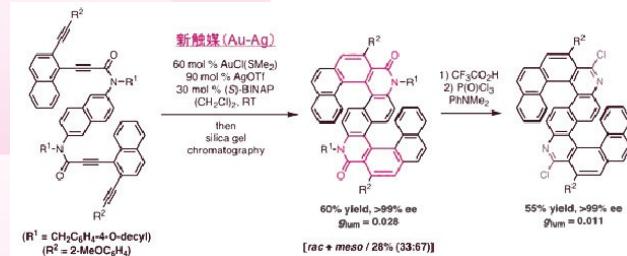
——難しそうですが、具体的には？

田中 3つのアルキンによる[2+2+2]付加環化反応が、非常にうまくいきました。エネルギー的には非常に有利な反応ですので。6配位可能な、カチオン性ロジウム(III)錯体を用いるのがポイントでした(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6510.)。



——面不斎、らせん不斎も作れるのですか？

田中 面不斎を持ったシクロファンもできていますし、2回転やS字型のヘリセンなど、いずれも高い光学収率で得られています。こちらは金と銀の組み合わせによる新触媒が効果を挙げました(*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 5555.)。分子設計がピタリとはまり、狙った構造ができるのは大きな快感です。一気にたくさんの結合、たくさんの環を作れる反応に、美しさを感じます。



——四月から東工大に移り、新しい環境になりました。目指すところは？

田中 他の方法では作れない化合物を作りたい、それができるパワフルな触媒を、という思いがあります。ひずみのかかった芳香環を作れる反応なので、 π 造形領域の中でも必ずこれが生きてくるだろうと思っています。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>