



CONDENSED CONJUGATION NEWS Vol. 25

予期せぬ構造との出会い

久田雅人(京都大学)

松田建児(京都大学)



久田さん



松田博士

——前回に続き、高密度共役ジュニアフェローに選ばれた方にお話を伺っています。今回は京都大学・松田建児研究室の久田雅人さん(修士2年)にお話を伺います。まずご経歴からお願いします。

久田 愛知県立西春高校から、京都大学工業化学科に入学しました。4回生の時に松田研究室に配属され、現在に至ります。

——松田研究室を選んだのは？

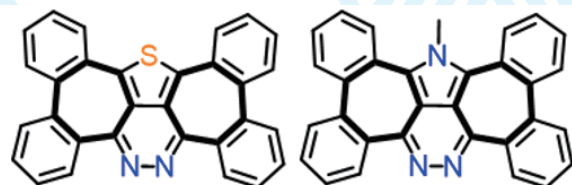
久田 もともと有機化学に興味があったので、見学に伺いました。そこで「自分の分子を創り、自分で測って、自分で発表する研究室だ」という言葉を聞き、これは面白そうだと感じました。やはり、自分の手で全く新しい分子を創り出せるということに魅力を感じます。

——ここまでどのような研究テーマを？

久田 配属されて最初に取り組んだのは、メソイオン性及び反芳香族性を有する化合物の合成と、その新規な電子状態の追求というテーマでした。通常は不安定な骨格を、芳香環と縮環させることで安定化し、単離できないかという考えでした。

——合成はできたのでしょうか？

久田 目的物らしい化合物は見えていたのですが、空気中でどんどん分解してゆき、残念ながら単離は不可能でした。そこで少しターゲットを変えることにしまして、デザインしたのが下の図のような化合物です。この化合物が、1次元カラムスタッキングしたユニークなパッキングを作ることが判明し、論文としてまとめることができました。



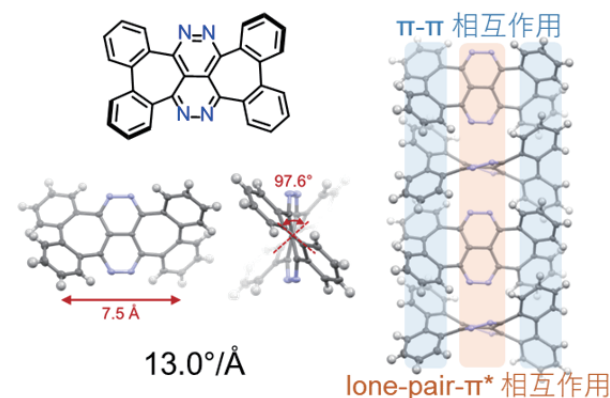
た(*J. Org. Chem.* 2022, **87**, 9034)。7員環のために非平面構造をとりますが、共役系はつながっています。そこでさらに誘導体展開を試みようということで、中央をピリダジン環2つにした化合物も合成したところ、大きくねじれた構造をとることがわかりました。

——骨格はわずかな差ですが、大きく異なる構造になるのですね。

久田 ねじれた芳香族化合物はこれまでも数多く報告されていますが、この化合物はねじれ率(結合角÷結合長)が最大級の値をとっています。しかし安定で芳香族性を保っており、こちらも面白いパッキングをしていることがわかりました。

——どのような構造でしょうか？

久田 分子の2つのビフェニル部分は、97.6° ねじれており、反対向きにねじれた分子が交互に積み重なってカラムを形成しています。中央のテトラアザナフタレン環は縦・横交互に配置され、この間に相互作用が生じています(*Org. Lett.* 2022, **24**, 9034)。



——美しい配置ですね。

久田 この化合物は、構造全体でπスタックすると予想したのですが、実際には自分の描いていたストーリーからは外れた結晶構造でした。一瞬残念に思ったのですが、よく見てみると窒素の孤立電子対と芳香環炭素の原子間距離がファンデルワールス半径より近くなっていて、「電子と電子は反発し合うはず」というそれまでの自分の理解とは一致しません。

そこで論文を調べていくと、孤立電子対と電子不足な芳香環の間に引力がはたらく「ローンペア-π (lp-π) 相互作用」が、いくつかの研究で実証されていることがわかりました。しかしlp-π相互作用は論文によって使い方が微妙に違っていたため、その解釈には苦労しました。結局、テトラアザナフタレン誘導体では初となる、lp-π相互作用による引力がはたらいて積層した、珍しい結晶構造という結論になりました。直接指導していただいている助教の清水大貴先生と松田先生も一緒に調べ、議論をして下さることで、ここまでの理解に至ったと思います。自分の予想とは異なって一目ではわからない結果であっても、しっかり理解することで、面白さがわかるようになる、というのが今回の教訓です。

——高密度共役の一つの実例を示した形でしょうか。それにしても修士2年で論文2報というのは、かなりの快進撃ですね。

松田 当初目指していたものはうまく行きませんでした。そこから目標を変更して結果を出したのは立派だと思います。最初の目論見通りうまく行って論文2報が出るより、むしろ価値があるのではないのでしょうか。彼の「転んでもただでは起きない」という姿勢を、とても評価しています。

——かなり難度の高いテーマを4回生のうちから与えています。研究室の方針でしょうか？

松田 そこまで難しいテーマを与えているわけではないですが(笑)。小さくまとまるより、難しくても面白いものに挑戦してみようという心がけですね。やっているうちに新しいものが見つかるかもしれないから、それを逃さないようにしよう、方針変更はいつでもありうるということは、常に伝えています。

——まさに今回、方針の変更から面白い結果を導き出したわけですね。この研究の今後の展開は？

松田 あまり詳細は言えませんが、ここまで出た結果の延長線上ではなく、この分子のねじれを生かした3次元分子を創ろうと話合っ

ています。このテーマで高密度共役フェローや、日本学術振興会の特別研究員にも選ばれましたし、博士課程でもしっかり取り組んでくれればと思います。

——博士課程への進学は最初から決めていたのですか？

久田 最初は半々くらいのつもりでいたのですが、4回生の終わりころには研究が楽しくなり、博士課程に行こうかという気になりました。松田先生と清水先生の下、ある程度自由にさせていただいています。居心地のいい、やりやすい環境と思っています。

——高密度共役の領域内での交流などはありますか？

久田 若手会のオンライン学会では何度か発表させていただいています。参加者の投票でポスター賞をいただき、励みになりました。今まで有機合成の学会やセミナーがほとんどだったので、物理系の方の発表は新鮮で刺激になっています。

——その他、学会などでの発表は？

久田 7月にポーランドのワルシャワで国際学会があり、ポスター発表をしてきました。規模の大きさ、レベルの高さに圧倒される思いでした。英語での発表は思い通りに行かないところもありましたが……。

——進路についてはどう考えていますか？

久田 正直言いますと、今は目先のことで精一杯で、アカデミアであるとか企業であるとか、はっきりしたビジョンを描くところまでは来ていません。研究分野についても明確に決めたものがあるわけではないのですが、何か環境問題の解決に寄与できるような研究がしたいという考えはあります。また、いま行われている応用研究も、根本にはアカデミアでの研究があるはず。つまり長い目で見れば、直接的な応用研究よりもむしろ、社会に大きな影響を与えうるものと思っています。そうしたところがアカデミアでの研究の魅力だと思いますし、そうした研究をしてみたいという思いも持っています。

——松田さんから見て、久田さんの研究者としての姿勢はいかがですか？

松田 うまく行かなくても諦めず折れない粘り強さはあると思います。大学での研究は思い通り行かないことも多いわけですが、そこでテーマを悲観的に捉えてしまうと、見つかるものも見つからなくなります。全体を楽観的に見ることができるのは、よい資質だと思います。

——今後に期待しております。どうもありがとうございました。

もっと詳しく → <https://x-con.jp/>