第5回
慶應有機化学若手シンポジウム

Keio Organic Chemistry Symposium for Young Researchers

会期：2017年4月22日（土）

会場：慶應義塾大学 矢上キャンパス
　　　創想館地下2階 マルチメディアルーム

主催：慶應有機化学若手シンポジウム実行委員会

共催：慶應義塾大学理工学部・理工学研究科

協賛：日本化学会、有機合成化学協会

開催趣旨

有機化学は自然科学の根幹を成す学術領域の一つであり、特に近年では、基礎有機化学や有機合成化学のみならず、有機金属化学、有機材料化学あるいは生物有機化学や有機無機複合領域などの学際領域も目覚しい進歩を遂げております。また、これらの多様な有機化学関連領域において若手研究者が新たな分野を続々と立ち上げ、異分野を巻き込む新たなパラダイムシフトを起こしております。このような背景の下、若手研究者による情報発信および自己啓発の場として 2013 年より年 1 回（計 4 回）慶應有機化学若手シンポジウムを開催してきました。本シンポジウムにおいては 6～9 件の若手研究者の招待講演を企画し、塾内外の学生・大学関係者・企業関係者など最大で 300 名以上の参加者を集め、熱気ある討論と濃密な情報交換が行われました。そこで、盛況であった 4 回のシンポジウムに引き続き、第 5 回慶應有機化学若手シンポジウムの開催に至りました。今回も有機化学に関連する幅広い分野で先駆的研究を展開している全国の大学の若手研究者による計 9 件の招待講演を企画しました。本シンポジウムは企画･立案から実施にいたるまで基本的に全てを実行委員の若手教員が担当しており、本学部内研究室主催者の先生等からのご協力を仰ぎながら開催しているものです。実行委員一同、本シンポジウムが有機化学およびその関連分野の研究者や学生間での活発な意見交換や交流の場となることを期待しております。

なお、本シンポジウムは慶應義塾大学理工学部・理工学研究科の共催とさせていただいております。また、ご協賛いただきました日本化学会および有機合成化学協会、ご支援いただきました慶應義塾大学理工学部・理工学研究科（研究交流奨励金）にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

慶應有機化学若手シンポジウム実行委員会

第５回慶應有機化学若手シンポジウム

目次 ＆ プログラム

<u>プログラム</u>

5. 「結晶を活用した高分子材料のデザイン」

緒明　佑哉　先生（慶大理工・JST さきがけ）

14：55〜15：25

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　p.12

6. 「鉄触媒を用いた炭素－水素結合活性化反応」

イリエシュ　ラウレアン　先生（東大院理）

15：25〜15：55

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　p.14

休憩　15：55〜16：10

7. 「光のスピンを用いた光化学」

湯浅　順平　先生（東理大理・JST さきがけ）

16：10〜16：40

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　p.16

8. 「特異な縮環系を有する天然物の全合成」

塚野　千尋　先生（京大院薬）

16：40〜17：10

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　p.18

9. 「ニトロニルニトロキシドを基盤とした開殻性有機金属種の合成と性質」

鈴木　修一　先生（阪大院基礎工）

17：10〜17：40

・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　p.20

閉会の辞　17：40〜

懇親会　18：30〜20：00

分子骨格を動かして材料技術をうみだす

京都大学大学院理学研究科・JST さきがけ
齊藤　尚平
E-mail: s_saito@kuchem.kyoto-u.ac.jp

1. Molecular design of FLAP (*JACS* **2013**, *135*, 8842; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2193.)

Aromatic molecules are relatively rigid among organic systems. The rigidity of aromatic systems leads to strong luminescent properties, π-stacking abilities, efficient carrier transport, and so on. On the other hand, conformational flexibility is useful for switching molecular properties. To combine the advantages of rigidity and flexibility, I have designed hybrid molecules "FLAP" (FLexible and Aromatic Photoresponsive systems), which consists of rigid aromatic wings and a flexible joint. In the research of the FLAP molecules, unique functions of soft materials have been developed.

2. Light-melt adhesive (*Nature Commun.* **2016**, *7*, 12094.)

Photoinduced transformation of rigid materials into a fluid is still a challenge, despite its promising application for light-removable adhesives. Sufficient adhesive strength and quick photoresponse are both required for this application. Here we introduce a columnar liquid crystal (LC), consisting of strongly stacked FLAP molecules, that melts by light. While the LC film maintains high adhesive strength even during heating conditions, its bonding ability is immediately lost by UV-LED irradiation.

3. Molecular force probe (*to be submitted*)

Force-induced color change of mechanophore-doped polymers has been actively studied. However, real-time and reversible visualization of the stress has not been achieved yet. FLAP is a unique molecular force probe that shows the reversible fluorescent response to mechanical stress, in which the flexible fluorophore is stretched to exhibit a different emission color.

a. **b.**

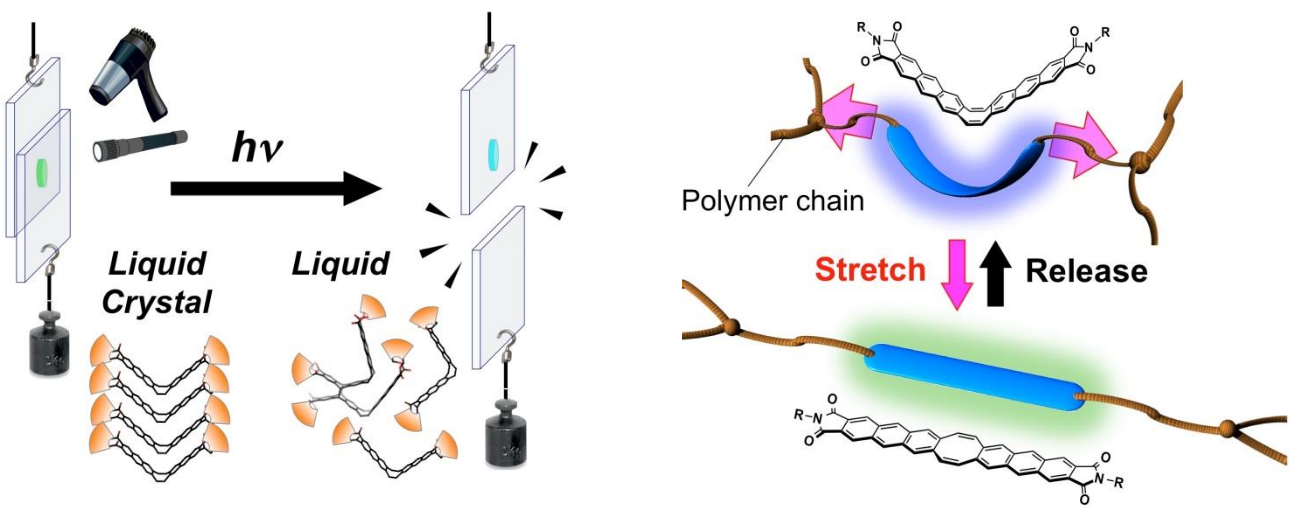


Figure. Functional FLAP systems: a) light-melt adhesive and b) molecular force probe

齊藤尚平（SAITO, Shohei）

【生年月日】
1982 年 1 月 7 日東京都練馬区生まれ
【経歴】
2000 年 3 月　私立武蔵高校卒業
2005 年 3 月　京都大学理学部卒業
2010 年 3 月　京都大学大学院理学研究科
　博士後期課程修了 [博士（理学）]
2010 年 4 月-2016 年 2 月
　名古屋大学物質科学国際研究センター 助教
2012 年 10 月-2016 年 3 月
　JST さきがけ「分子技術」領域 1 期生
2016 年 3 月-　京都大学大学院理学研究科　准教授
2016 年 10 月-　JST さきがけ「光極限」領域 2 期生
現在に至る

【専門分野】構造有機化学、光化学（液晶や高分子などの材料化学を含む）
【My favorite papers 3】

1. R D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, “Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials”, *Nature*, **2009**, *459*, 68. ＜理由＞ 夢がある。材料化学における数ある外部刺激（熱、光、酸化還元、酸塩基、電場、磁場など）の中に「力」が加わったことを実感した。
2. Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, “X-ray analysis on the nanogram to microgram scale using porous complexes”, *Nature* **2013**, *495*, 461. ＜理由＞ 目から鱗のコンセプト。学生時代の 1 つ上の先輩が携わった仕事で、助教時代に刺激をもらった。
3. S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, “Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation”, *Nature* **2007**, *446*, 778.
　＜理由＞ 入江先生いわく、良い研究には「キレ、コク、薫り」があるとのこと。

【学生へのメッセージ】**若いって正義**。若い時こそ攻めよう。以下の 3 つは大事。

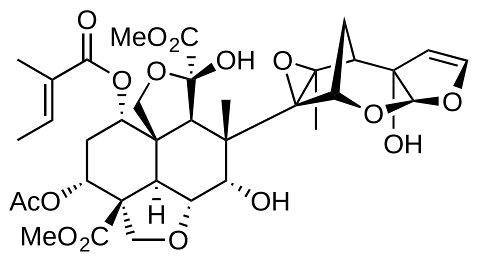
1. **行動力**　化学は、天才である必要はない。思い立ったら即実行。勇気をもつ。飲んで交流する。
2. **洞察力**　1 つの実験からどれだけの情報をとってくるか。全てを疑い、納得するまで調べる。
3. **発想力**　一流と超一流をわけるのがコレ。まずは自分で「超面白い」と思うテーマを考えてみよう。

複雑天然物アザジラクチンの合成

東京大学大学院農学生命科学研究科
森　直紀
E-mail: anmori@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

近年、素晴しい有機合成反応が次々と開発されていますが、それら新反応を駆使しても合成が困難とされる天然物が未だに存在します。その代表格とも言える化合物がアザジラクチンです。アザジラクチンは 1968 年にインドセンダンの種子から単離されたリモノイドで、強力な昆虫摂食阻害・成長阻害活性を示します。本化合物は 7 個の 4 級炭素を含む 16 個の連続する不斉炭素を有し、酸素官能基によって高度に酸化された極めて複雑な構造をしています。そのため合成は困難を極め、これまでに成功に至ったのは Ley らのグループのみでした。

我々のグループは 1989 年に本化合物の合成研究を開始し、26 年にもわたる長い道のりの末、2015 年にタンデム型ラジカル環化反応を鍵反応として世界で 2 例目となる本化合物の合成を達成しました（筆者は 2003 年から 2015 年までの間の合成研究を担当しました）[1-3]。当然のことながら合成の途中では幾度も困難に直面しましたが、その都度知恵を絞り検討実験を繰り返し行うことで問題を解決することができました。本講演ではその苦労話を交えながら、天然物合成の面白さと奥深さをお伝えできればと思っています。



Azadirachtin

1) H. Watanabe, N. Mori, D. Itoh, T. Kitahara, K. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1512.
2) N. Mori, T. Kitahara, K. Mori, H. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14920.
3) N. Mori, D. Itoh, H. Watanabe, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2016**, *74*, 903.

森　直紀（MORI, Naoki）

【生年月日】
1980 年 2 月 7 日　香川県三豊市生まれ
【経歴】
1998 年 3 月　香川県大手前高等学校卒業
2002 年 3 月　東京大学農学部卒業
2007 年 3 月　東京大学大学院農学生命科学研究科
博士後期課程修了 [博士（農学）]
2007 年 4 月　東京大学大学院農学生命科学研究科
リサーチフェロー
2007 年 6 月　同　特任助教
2008 年 5 月　同　助教
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. H. Watanabe, K. Mori, “Triterpenoid Total Synthesis. Part 2. Synthesis of Glycinoeclepin A, a Potent Hatching Stimulus for the Soybean Cyst Nematode”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2919.
＜理由＞ 恩師の若い頃の代表作。研究室配属後に読んで全合成のノウハウを学びました。
2. K. Tanino, M. Takahashi, Y. Tomata, H. Tokura, T, Uehara, T. Narabu, M. Miyashita, “Total synthesis of solanoeclepin A”, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 484.
＜理由＞ 所属研究室の後輩たちが同じ化合物の合成に取り組んでいたので、全合成の大変さがよく分かります。
3. L. Jørgensen, S. J. McKerrall, C. A. Kuttruff, F. Ungeheuer, L Felding, P. S. Baran, “14-Step Synthesis of (+)-Ingenol from (+)-3-Carene”, *Science* **2013**, *341*, 878.
＜理由＞ 最近、〇〇-Step Synthesis というタイトルの論文が流行っていますが、中でも他のグループの工程数を圧倒的に短縮している合成です。

【学生へのメッセージ】
私はこの歳になっても空き時間を見つけて実験をしています。皆さんも実験を大好きになってください。

電子欠損性ホウ素化合物の新構造・新反応

東京工業大学科学技術創成研究院 化学生命科学研究所
庄子 良晃
E-mail: yshoji@res.titech.ac.jp

典型的なルイス酸である中性３配位のボランから、結合の手を一本取り去ったカチオン化合物はボリニウムイオンと呼ばれ、ホウ素が形式的に価電子を４つしかもたない「超ルイス酸分子」である（図１a)。我々は、これまで合成不可能と考えられてきた、ホウ素上に芳香環のみが置換したボリニウムイオン（Mes_2B^+）の単離に成功している [1]。Mes_2B^+は、室温で CO_2 の安定な C=O 二重結合を容易に切断するなど、特異な反応性を示す（図１b)。さらに、Mes_2B^+がカーボンナノチューブなどのナノカーボン類に対する優れたホールドーパントとして作用することも見出している[2]。また最近、ボラフルオレンと呼ばれるホウ素化合物が、アセチレンを基質として連続的な炭素–炭素結合形成反応を媒介し、アセチレンの芳香環化反応を引き起こすことを見出した（図１c）[3]。本反応は、(1）アセチレンとボラフルオレンの 1,2-カルボホウ素化および（2）生成する含ホウ素七員環化合物（ボレピン）の一電子酸化による脱ホウ素化/炭素–炭素結合形成反応からなる。この二段階目の反応は、形式的に低配位のホウ素カチオン種（$[B–Cl]^{•+}$）の脱離を伴うため、異常な反応と言える。本発表では、上記、ホウ素の特性を活かした新構造・新反応開発の取り組みについて紹介する。

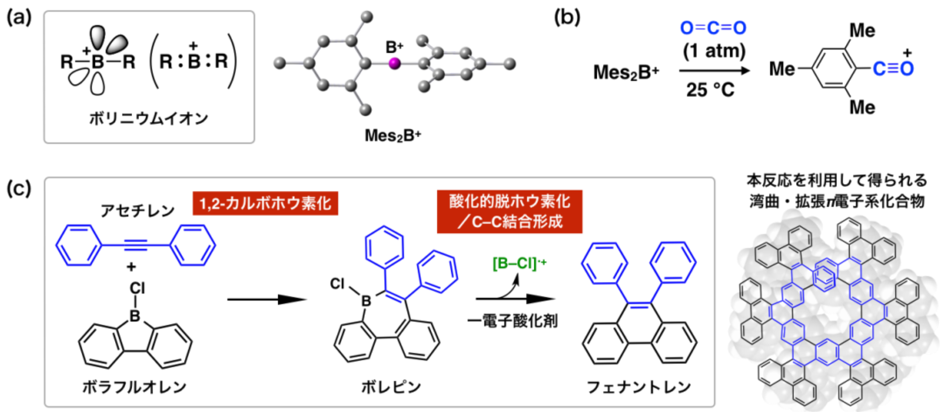


図 1. (a) Mes_2B^+ の分子構造と (b) CO_2 活性化反応. (c) ホウ素の媒介する連続的 C–C 結合形成反応と生成する π 共役化合物の例.

[1] Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, and T. Fukushima, *Nature Chem.,* **2014**, *6*, 498–503. [2] K. Funahashi, N. Tanaka, Y. Shoji, N. Imazu, K. Nakayama, K. Kanahashi, H. Shirae, S. Noda, H. Ohta,T. Fukushima, T. Takenobu, *Appl. Phys. Express*, **2017**, in press. [3] Y. Shoji, N. Tanaka, S. Muranaka, N. Shigeno, H. Sugiyama, K. Takenouchi, F. Hajjaj, T. Fukushima, *Nature Commun.,* **2016**, 7, 12704.

庄子良晃（SHOJI, Yoshiaki）

【生年月日】

1980 年 7 月 8 日宮城県仙台市生まれ

【経歴】

1999 年 3 月　宮城県仙台第二高等学校卒業
2003 年 3 月　東京大学工学部卒業
2008 年 3 月　東京大学大学院工学系研究科
博士課程 修了 [博士（工学）]
2008 年 4 月　理化学研究所基幹研究所 博士研究員
2010 年 12 月 University of California, Riverside 訪問研究員
2011 年 4 月　東京工業大学資源化学研究所 助教
2016 年 4 月　　同　科学技術創成研究院 助教（改組）
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, "Crystal structure of a silyl cation with no coordination to anion and distant coordination to solvent", *Science*, **1993**, *260*, 1917–1918.

＜理由＞ 単離可能な "シリルカチオン" に関する先駆的論文。多くの論争を巻き起こした（それがまた良い）ものの、歴史的な価値は色褪せない。

2. C. A. Reed, "H^+, CH_3^+, and R_3Si^+ Carborane Reagents: When Triflates Fail", *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.

＜理由＞「素晴らしい試薬を作ったので、皆で分かち合おう！」という、Reed 先生の真摯な姿勢と情熱が前面に感じられる。サポーティングの内容も非常に教育的。

3. Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, "A Stable Neutral Diborene Containing a B=B Double Bond", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12412–12413.

＜理由＞ カルベン配位子を高反応性典型元素種の単離に利用した先駆的研究。関連分野に大きな影響を与えた。自分は真逆のアプローチで研究しようと思わせた。

【研究を通して忘れられない体験】

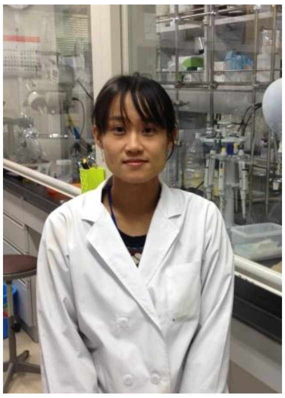
高温溶融状態から化合物を冷却しただけで、センチメートル幅の単結晶膜が得られた時。全く目をつけていなかった化合物が、美しく発光することを学生達と見つけた時。失敗したと思った反応混合物中に、有り得ない生成物が含まれていた時。予想していなかった物質の挙動と出会った時には、魔法に包まれたような気持ちになります。

化学プローブを精密にデザインして癌を光らせる！

東京大学大学院医学系研究科・JST さきがけ
神谷　真子
E-mail:　mkamiya@m.u-tokyo.ac.jp

がんは、日本人の死因第 1 位を占める疾患となり、その治療法として現在、外科療法、放射線療法、化学療法が行われている。その中でも外科療法は根治的療法のひとつであるが、術野における正常組織とがん組織のコントラストが乏しく、全てのがん病変を認識し取り除くのが困難である場合もある。そこで我々は、極めて劇的かつ精密にシグナル ON/OFF の制御が可能な蛍光法に着目し、がん部位を見分けてその蛍光特性が大きく変化する Activatable 型蛍光プローブを設計し、高感度かつ高選択的にがんをイメージングすること試みた。具体的には、HMRG (HydroxyMethylRhodamineGreen)とその誘導体の示す特徴的な分子内スピロ環化平衡を活用した独自の分子設計法に則り、特定のがん細胞が持つペプチダーゼ酵素活性を高い S/N 比で検出する蛍光プローブを開発した。さらに、標的酵素を高発現しているがんを播種したモデルマウス（卵巣がん腹膜播種モデル、肺がん同所移植モデル）に対し開発したプローブを噴霧・滴下することで、腹腔内・胸腔内に存在する肉眼では識別困難な微小がん部位を数十秒程度で明確に可視化することに成功した。このように、特徴的な酵素活性を持つ細胞のみを検出する機能性蛍光プローブを開発することで、疾患細胞と正常細胞を区別して検出することが可能となり、外科手術時や内視鏡検査時における新たな EBM（evidence-based medicine）が可能となると考えている。

神谷真子（KAMIYA, Mako）



【出身】
茨城県生まれ
【経歴】
1999 年 3 月　土浦第一高校卒業
2003 年 3 月　東京大学薬学部薬学科卒業
2008 年 3 月　東京大学大学院薬学系研究科博士課程修了
[博士（薬学）]
2008 年-2010 年　スイス EPFL 博士研究員
日本学術振興会特別研究員 SPD
2010 年 5 月　東京大学大学院医学系研究科　助教
2016 年 1 月　東京大学大学院医学系研究科　講師
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. Griffin, B.A., Adams, S.R. & Tsien, R.Y. Specific Covalent Labeling of Recombinant Protein Molecules Inside Live Cells. Science 281, 269-272 (1998).
＜理由＞研究を開始した当初に、化学の力を使ってこんなことが出来るんだ！と感動した論文のひとつ。
2. Keppler, A. et al. A general method for the covalent labeling of fusion proteins with small molecules in vivo. Nat Biotech 21, 86-89 (2003).
＜理由＞ 蛋白工学と化学を組み合わせた、留学先の研究室で開発されたラベル化技術の論文。
3. Bates, M., Huang, B., Dempsey, G.T. & Zhuang, X. Multicolor Super-Resolution Imaging with Photo-Switchable Fluorescent Probes. Science 317, 1749-1753 (2007).
＜理由＞ 超解像イメージング法のひとつである STORM が開発された初期の論文で、画像の鮮明さに感動し STORM に興味を持つきっかけとなった論文。

【学生へのメッセージ】博士課程修了後に留学した先の研究室では、様々なバックグラウンドを持った研究者が在籍していたためか、意見交換・議論が活発で、非常に多くのことを学び、刺激を受けました。機会があれば、是非海外の研究室にも行ってみてください。きっと、それまでとは違った角度からの視点が生まれますよ！

結晶を活用した高分子材料のデザイン

慶應義塾大学理工学部、JST さきがけ
緒明　佑哉
E-mail: oakiyuya@applc.keio.ac.jp

有機材料、高分子材料の多くは、精密な分子設計と合成によって構造や機能の制御が行われている。我々は、残念ながらそのようなセンスも技術も持っていない。しかし、結晶成長や結晶材料に関する知見を取り入れた新しい視点で、有機および無機高分子材料のナノ～マクロスケールの構造制御および機能開拓に挑戦している。「結晶」を活用した「高分子」材料のデザインにより、分子レベルからの合成が容易ではない高分子材料の作製を可能にしている。具体的には、結晶の「すき間」、「表面」、「構造」を使う新しい手法を開拓してきた。本発表では、有機化学に近い話題として、層状の「構造」を活用した有機および無機高分子材料を中心に最近の成果を紹介する。ポリジアセチレン(PDA)は、外部刺激による側鎖の乱れに伴い主鎖がねじれることで色変化が起こる。層状の結晶構造を有する PDA の層間に様々なゲストをインターカレーションし、結晶構造の安定性を制御することで外部刺激に対する応答性を精密に制御する技術を確立した(Fig. 1)。層状の結晶構造を有する物質は、層構造のはく離･ナノシート化が可能であることが知られている。我々は、新しいはく離手法やその制御技術を開拓し、従来できなかったサイズや表面官能基が制御されたナノシートを合成している。例えば、無機高分子として非極性有機媒質中に分散可能な酸化マンガン単層ナノシートや(Fig. 2)、有機高分子として PDA 単層ナノシートを作製している。酸化マンガンナノシートは、ベンジル位のアルコールのアルデヒドへの選択的な酸化反応の触媒として利用すると、層構造のはく離に伴う比表面積の増大によって収率が約 3 倍に向上することがわかった。

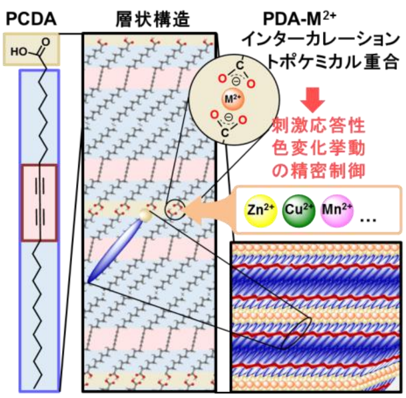


Fig. 1 層状 PDA のインターカレーションによる刺激応答性制御.

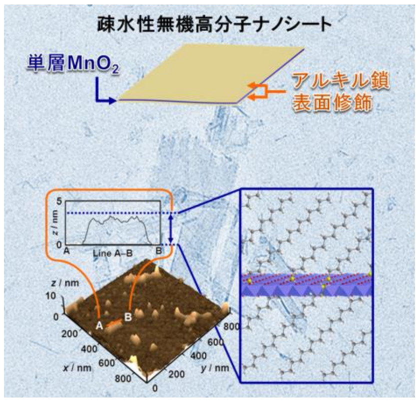


Fig. 2 触媒反応に用いた疎水性無機高分子ナノシート材料.

緒明佑哉（OAKI, Yuya）

【生年月日】
1979 年 11 月 7 日 神奈川県逗子市生まれ
【経歴】
1998 年 3 月　逗子開成学園中・高等学校卒業
2002 年 3 月　慶應義塾大学理工学部卒業
2006 年 3 月　慶應義塾大学大学院理工学研究科
　　　　　　　博士後期課程修了 [博士(工学)]
2007 年 4 月　日本学術振興会特別研究員
　　　　　　　東京大学大学院工学系研究科
2009 年 4 月　慶應義塾大学理工学部　助教
2012 年 4 月　　同　専任講師
2016 年 4 月　　同　准教授
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, “Functional Liquid-crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
＜理由＞ ソフトマテリアルの世界を知るきっかけになり、同時に博士研究員としてこの研究室で勉強してみたいと思うきっかけとなった Review です。
2. M. Armand, S. Grugeon, H. Vezlin, S. Laruelle, P. Ribiére, P. Poizot, J. M. Tarascon, “Conjugated Dicarboxylate Anodes for Li-Ion Batteries”, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 120.
＜理由＞ フタル酸やムコン酸といった単純な構造の有機化合物が、リチウムイオン電池の電極活物質として使えると報告されており、驚きました。
3. K. Szendrei , P. Ganter , O. Sànchez-Sobrado , R. Eger , A. Kuhn, B. V. Lotsch, “Touchless Optical Finger Motion Tracking Based on 2D Nanosheets with Giant Moisture Responsiveness.” *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6341.

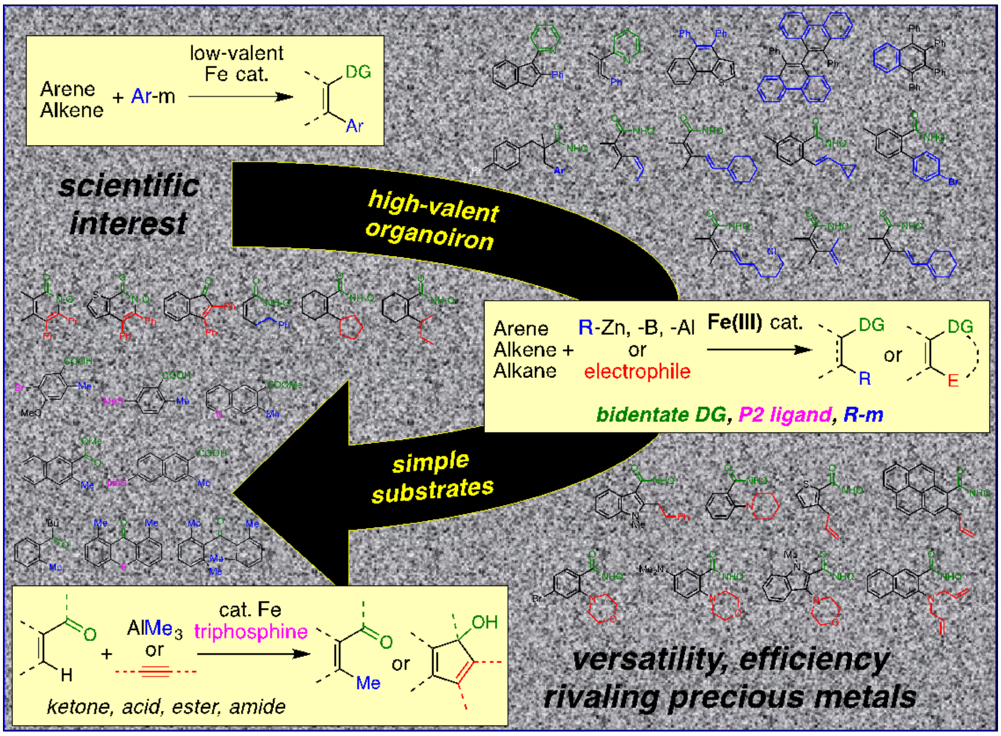
＜理由＞層状化合物の性質を活用し、指を近づける距離に応じて色が変わる材料・デバイスを作製しています。ここ数年、最も驚いた論文の１つであり、同年代の若手研究者の仕事という点でも刺激を受けました。

【学生へのメッセージ】自分自身へのメッセージでもありますが、「この研究だからこそできること」は何かを考えながら、日本で・世界でおもしろく最先端の研究ができるようがんばりましょう。近年、先端の機能材料は、有機と無機など分野融合から創られると思っています。是非、異分野の人との交流を大事にして下さい。

鉄触媒を用いた炭素－水素結合活性化反応

東京大学大学院理学系研究科
イリエシュ　ラウレアン
E-mail: laur@chem.s.u-tokyo.ac.jp

現代有機合成化学における重要課題の一つは反応効率向上と持続可能な合成反応の開発である．その観点から我々は，地球上に豊富に存在し毒性の低い鉄を触媒として用いた，原子効率と工程数効率の高い炭素–水素結合の直接変換反応に着目した．鉄の化学には多様な酸化状態及びスピン状態と素早い系間交差がつきものであり，このことが有機鉄触媒化学の発展を妨げてきた．我々は，配位子設計により安定化された高原子価有機鉄活性種を用いることで，様々な基質の有機金属反応剤[1]あるいは有機求電子反応剤[2]による，炭素–水素結合の直接変換反応の開発に成功した．最近では，カルボニル化合物の有機アルミニウム試薬によるメチル化およびアルキンとの環化反応が進行することを見出した[3].



1. (a) R. Shang, L. Ilies, A. Matsumoto, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6030. (b) R. Shang, L. Ilies, S. Asako, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14349. (c) R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** *137*, 7660. (d) L. Ilies, Y. Itabashi, R. Shang, E. Nakamura *ACS Catal.* **2017**, *7*, 89.
2. (a) S. Asako, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17755. (b) T. Matsubara, S. Asako, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 646. (c) L. Ilies, T. Matsubara, S. Ichikawa, S. Asako, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13126. (d) T. Matsubara, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 380.
3. R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10132.

イリエシュ　ラウレアン（ILIES, Laurean）

【生年月日】

1978 年 5 月 5 日ルーマニア, トランシルバニア地域生まれ

【経歴】

1996 年 7 月　ルーマニアの高校卒業
1999 年 3 月　ルーマニア Babes-Bolyai 大学中退
2004 年 3 月　東京大学理学部卒業
2009 年 3 月　東京大学大学院理学系研究科博士後期課程修了　[博士（理学）]
2009 年 4 月　東京大学博士研究員
2009 年 7 月　東京大学大学院理学系研究科　助教
2014 年 3 月　東京大学大学院理学系研究科　准教授
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. G. Roelfes, B. L. Feringa, "DNA-Based Asymmetric Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3230-3232.
   ＜理由＞ユビキタスな DNA を金属触媒反応における不斉配位子として利用するアイディアが美しい.
2. S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, "Efficient Catalytic Addition of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds to Olefins", *Nature* **1993**, *366*, 529–530.
   ＜理由＞効率的な catalytic C–H activation の始まり.
3. C. Bodea, I. Silberg, "Octachlorophenothiazinyl: a Very Stable Nitrogen Radical", *Nature* **1963**, *198*, 883.
   ＜理由＞ルーマニアの大学時代の指導教員による研究：注意深く融点を測定し, 奇妙な挙動を逃さず, 当時最も安定なラジカル種を発見し Nature 誌に報告した. Serendipity の重要性と研究の面白さに出会った論文.

【学生へのメッセージ】 work hard, play hard.

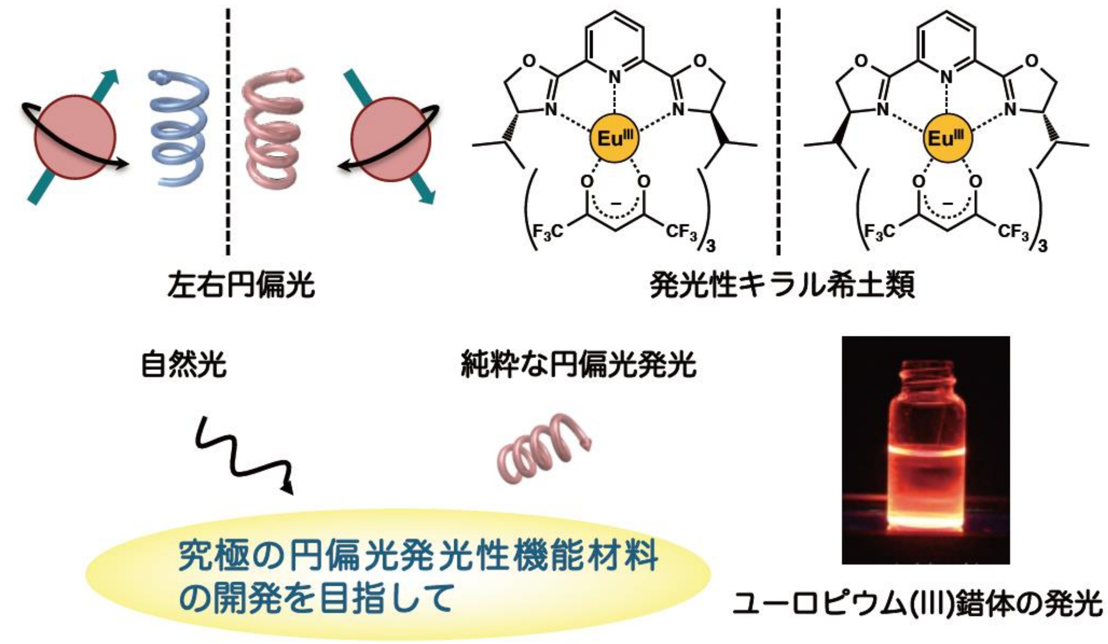
【趣味】スポーツ（テニス，ジム，スキー），アウトドア，バイクなど．息子にこれらの趣味を教えるのが最近の趣味.

光のスピンを用いた光化学

東京理科大学理学部第一部応用化学科
湯浅　順平
E-mail:yuasaj@rs.tus.ac.jp

円偏光は偏光の一種であり、縦及び横の直線偏光を±1/4 波長位相ずらして重ねあわせることで得られる。円偏光には左右の回転方向が存在し、それらは鏡像関係にある。左右円偏光はそれぞれ、左右円偏光板しか透過することができないという光学的な性質から、一部の 3D ディスプレイの方式として既に利用されている。一方で、左右円偏光は電子や原子が本来持つような「スピンを持った光」としても捉えることができる。そのため、円偏光はその左右回転方向を量子状態として利用することで将来的には量子コンピューターや量子暗号通信などの次世代量子技術への応用が期待されている。このような円偏光の次世代量子技術への応用には、光学活性な物質からの自発的な発光に左右どちらかに偏った円偏光発光(CPL)を持たせることが鍵となる。

我々は自然光を吸収し純正な左右円偏光発光を示す「究極の円偏光発光性機能性材料」の開発を目標に研究を行っている。これまでに大きな左右円偏光強度比を示すキラル希土類錯体を系統的に合成し研究を続けてきた。本若手会では、この挑戦的課題を達成するためのアイデアについて会場の研究者と一緒に議論したい。



湯浅順平（YUASA, Junpei）

【生年月日】
1979 年 7 月 1 1 日鳥取県米子市生まれ

【経歴】
1998 年 3 月　米子東高校卒業
2002 年 3 月　大阪大学工学部卒業
2006 年 3 月　大阪大学大学院工学研究科 博士後期課程修了　[博士（工学）]
2006 年 4 月　日本学術振興会特別研究員(PD)
2008 年 2 月　奈良先端科学技術大学院大学　物質創成科学研究科　助教
2014 年 10 月　科学技術振興機構 さきがけ研究者（兼任）
2016 年 4 月　東京理科大学　理学部第一部　応用化学科　講師
現在に至る

【My favorite papers 3】

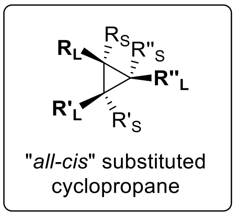
1. J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, "Extraordinary Circularly Polarized Luminescence Activity Exhibited by Cesium Tetrakis (3-heptafluoro-butylryl-(+)-camphorato) Eu (III) Complexes in EtOH and $CHCl_3$ Solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814.
   ＜理由＞ キラル希土類系における円偏光度のワールドレコード。
2. K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra", *Coord. Chem. Rev*. **2015**, *295*, 1–45.
＜理由＞Eu^{III} 錯体の発光について詳しく書かれた親切な Review。良い教材
3. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, "Quantitative evaluation of Lewis acidity of metal ions derived from the g values of ESR spectra of superoxide: metal ion complexes in relation to the promoting effects in electron transfer reactions", *Chem.–Eur. J*. **2000**, *6*, 4532–4535.
＜理由＞学生時代のボスの論文。金属イオンのルイス酸性度を物理量で定義した。これぞ物理化学。

【学生へのメッセージ】
感動する心は誰しもが持っている。だが、それを持ち続けるには努力が必要。

特異な縮環系を有する天然物の全合成

京都大学大学院薬学研究科
塚野　千尋
E-mail: tsukano@pharm.kyoto-u.ac.jp

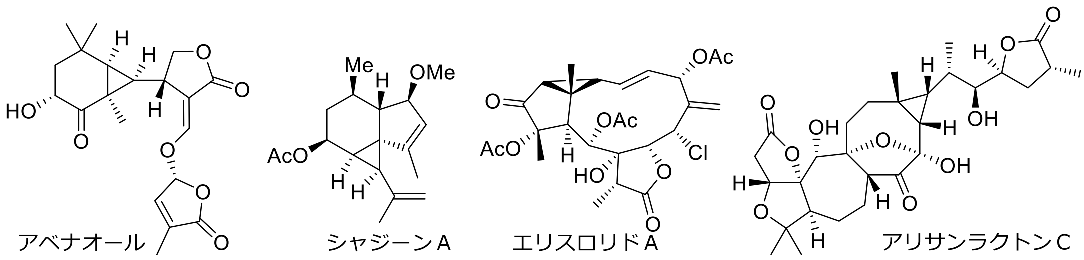
合成困難な複雑かつ特異な構造への挑戦は新規な合成方法論や戦略の創出につながる重要な研究である。そのような構造の一つとして、我々は置換基の主鎖が全てシス配置のシクロプロパン（以下、全シス置換シクロプロパンと略す）を有する天然物群に着目している。例えば、下に示すアベナオール[1]、シャジーン類[2]、エリスロリド A[3]などである。驚くべきことに、これら全シス置換シクロプロパン天然物は、未だ全合成報告がない。本化合物を構築する上での難しさは、



1. 三員環上の置換基に加えて、隣接する連続不斉中心を制御する必要がある点
2. 設定した合成中間体において、分子内反応によりかご状化合物になりうる点
3. 三員環自身のひずみや近傍の官能基に起因する環開裂が起きる点

であると考えられる。我々は、これら問題を解決できる合成法を開拓しながら全合成を目指している。

アベナオールは黒エンバク *Avena strigosa* Schreb より単離された新規骨格を有するストリゴラクトンであり、発芽を促す植物ホルモンとしてその発展が期待されている[1]。本化合物に関しては天然からの試料供給が限られる点や、その特異な構造の確認が必要であるなど、解決すべき問題があった。そこで我々はアベナオールの全合成から研究を開始した。本発表では現在の我々の進展を紹介したい。



【参考文献】

1. H. I. Kim, T. Kisugi, P. Khetkam, X. Xie, K. Yoneyama, K. Uchida, T. Yokota, T. Nomura, C. S. P. McErlean, K. Yoneyama, *Phytochemistry* **2014**, *103*, 85.
2. J. L. von Salm, N. G. Wilson, B. A. Vesely, D. E. Kyle, J. Cuce, B. J. Baker *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2630.
3. S. A. Look, W. Fenical, D. V. Engen, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5026.

塚野 千尋（TSUKANO, Chihiro）

【生年月日】
1978 年 6 月 19 日 新潟県旧中蒲原郡生まれ、横浜育ち。
【経歴】
2001 年 3 月 東京大学理学部化学科卒業
2003 年 3 月 東京大学理学研究科化学専攻
2006 年 3 月 東北大学大学院生命科学研究科分子生命科学専攻博士後期課程修了【博士（生命科学）】
2006 年 6 月 スローンケタリグン記念癌研究所博士研究員
2008 年 7 月 東北大学大学院理学研究科化学専攻助教
2009 年 6 月 京都大学大学院薬学研究科助教
2014 年 4 月 同講師 （現在に至る）

【My favorite papers 3】

1. S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, “The *B*-Alkyl Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4544.（研究としては Prof. Woodward の Vitamin B_{12} (*Pure & Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145)を挙げたいですが、論文としてはこれです。総説ですが何度も読み愛着があります。）
2. E. M. Suh, Y. Kishi, ” Synthesis of Palytoxin from Palytoxin Carboxylic Acid” *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11205.（複雑な分子にも適用できる多くの合成法の源となった点に加え、側鎖導入、脱保護、構造決定して初めて全合成であると改めて認識する論文です。cf. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7525 and 7530.）
3. K. C. Nicolaou, *et al.* “Total Synthesis of Brevetoxin B. 3. Final Strategy and Completion”, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10252.（学生時代に印刷して 15 年以上捨てられない論文です。三連報の最後論文で前二報(p10227, 10239)の最終工程が×で終わっているので実際の研究の苦労や喜びまで伝わって来ます。）

（愛着が深まるまで時間がかかるということで、最近の論文が外させていただきました。）

【研究を通して忘れられない体験】自身で実験して三年以上の時間を費やし、全合成を達成したことは忘れられません。研究終盤では手持ちの化合物が少ないため多くを検討できず、大量合成にも時間がかかる点については多くを考えさせられました。また、博士号取得後、ニューヨークでの研究生活は素晴らしいものでした。

【趣味】時間があればやりたいこと・挑戦したいことは沢山ありますが、現在一つあげるならば山登りです。旅行を兼ねて山に登り、麓で美味しい食事と温泉を楽しみます。北海道利尻山や屋久島宮之浦岳は印象的でした。将来的にはキリマンジャロに登ってみたいです。

ニトロニルニトロキシドを基盤とした

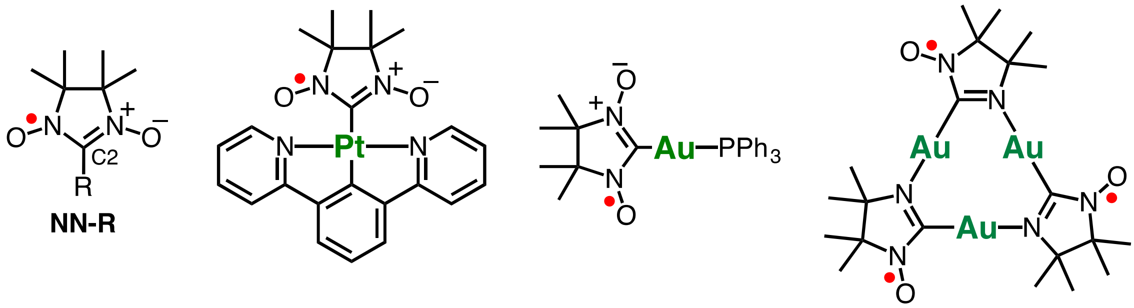
開殻性有機金属種の合成と性質

大阪大学大学院基礎工学研究科

鈴木　修一

E-mail: suzuki-s@chem.es.osaka-u.ac.jp

Gomberg によるトリフェニルメチルラジカルの発見以来、開殻構造をもつ π 電子系（開殻π電子系）分子の基礎物性や反応性に関する研究が盛んに検討されてきた。最近では空気中でも取り扱い可能なほど安定な開殻π電子系分子が設計可能になってきている。その結果、開殻π電子系は、従来の磁性や電気伝導性に関する研究から、レドックス性を利用した蓄電材料の開発、電子スピンの量子性を利用した分子スピントロニクス材料や量子コンピューティング素子への展開に至る広範な領域で注目を集めている。中でも、代表的な安定開殻π電子系であるニトロニルニトロキシド誘導体 (**NN-R**) は強磁性体や負性磁気抵抗を示す電気伝導体となることが実験的に明らかにされている興味深い分子群である。我々の研究グループでは **NN** 誘導体を中心に開殻π電子系分子の合成法の開拓およびそれらの物性解明の研究を進めている。本講演では、下記に示した **NN** 部をもつ開殻性有機金属種および関連誘導体を中心に、開殻π電子系分子に関する我々の研究成果を紹介する[1–5]。



参考文献

1. S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908–15910.
2. X. Zhang, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134,* 17866–17868.
3. R. Tanimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 678–680.
4. S. Suzuki, H. Yokoi, M. Kozaki, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4740–4744.
5. S. Suzuki, T. Wada, R. Tanimoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sugisaki, S. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, K. Okada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10791–10794.

鈴木修一（Suzuki, Shuichi）

【生年月日】
1978 年 7 月 22 日
静岡県田方郡大仁町（現 伊豆の国市）生まれ

【経歴】
1997 年 3 月　静岡県立韮山高等学校 卒業
2001 年 3 月　大阪大学理学部化学科 卒業
2006 年 3 月　大阪大学大学院理学研究科化学専攻
博士後期過程 修了 [博士（理学）]
2006 年 4 月　大阪市立大学大学院理学研究科　助手
2007 年 4 月　大阪市立大学大学院理学研究科　助教
2010 年 4 月　大阪市立大学大学院理学研究科　講師
2015 年 10 月　大阪大学大学院基礎工学研究科　准教授
現在に至る

【My favorite papers 3】

1. S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. W. Reed, R. T. Oakley, R. C. Haddon, "Resonating Valence-Bond Ground State in a Phenalenyl-Based Neutral Radical Conductor", *Science*, **2005**, *309*, 281–284.
＜理由＞昨年亡くなられた Haddon 先生のフェナレニルラジカルに関する論文。長期間の継続的な研究によって成し遂げられた成果の一つ。
2. M. M. Matsushita, H. Kawakami, Y. Kawada, T. Sugawara, "Negative Magneto-resistance Observed on an Ion-radical Salt of a TTF-based Spin-polarized Donor" *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 110–111.
＜理由＞局在スピンと伝導電子の相互作用による負性磁気抵抗を純有機化合物で初めて観測した。菅原先生の継続的な研究により達成された成果。
3. N. Seiki, Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, A. Kosaka, T. Hikima, M. Takata, T. Someya, T. Fukushima "Rational synthesis of organic thin films with exceptional long-range structural integrity" *Science* **2015**, *348*, 1122–1126.
＜理由＞ 有機薄膜を合成してしまう？π電子系科学の未来の一つを示した論文。

【学生へのメッセージ】「まずやってみましょう。楽しんでやりましょう。とにかくちゃんと記録しておきましょう。継続すれば結果が舞い込んできます」と偉い人から聞いたことがあります。確かにそうかもしれないと感じることがあります。

【研究を通して忘れられない体験】前ページのトリラジカル金三核錯体は偶然の産物です。数年前に遊びでこの構造を描いたとき、その精密質量を私がうる覚えしていたことがきっかけで、(学生さんが苦労して）最終的に単離するまでに至りました。

KOシンポ

【慶應有機化学若手シンポジウム実行委員会】

第５回実行委員長	三浦洋平	［応用化学科］			
実行副委員長	酒井隼人	［化学科］			
実行委員	河内卓彌	［化学科］		高橋大介	［応用化学科］
	井貫晋輔	［化学科］		佐藤隆章	［応用化学科］
	齊藤巧泰	［化学科］		小椋章弘	［応用化学科］
	岩﨑有紘	［化学科］			