

「新機能創出を目指した分子技術の構築」
平成 25 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告

大井 貴史

名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所(大学院工学研究科)
主任研究員(教授)

真の自在化学変換を担う分子技術の創出

§ 1. 研究実施体制

(1)「大井」グループ

① 研究代表者:大井 貴史 (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所、主任研究員、大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・ π 結合の開裂とラジカルイオンの制御
- ・ σ 結合の開裂と非イオン性ラジカルの制御

(2)「前田」グループ

① 主たる共同研究者:前田 理 (北海道大学大学院理学研究院、准教授)

② 研究項目

- ・ラジカル生成機構および立体選択的ラジカル反応機構の理論解析

§ 2. 研究実施の概要

大井グループ

有機分子の一電子酸化／還元で生じるイオンラジカルを鍵中間体とした反応の立体制御を目的とし、新規反応の開発と一電子移動の素過程を理解するための物理データの収集に取り組んだ。また、ラジカル種の発生位置制御に挑むために必要な触媒分子を設計し、実際の合成に着手した。

研究の端緒として、既に可視光増感剤として実績のあるイリジウム錯体を用い、一電子酸化・還元プロセスにより生成するイオンラジカル種の基本的な性質を調べた。イオンラジカル種は一般に、イオン性とラジカル性を兼ね備えた化学種と位置付けられているが、実際の反応系においてどのようなふるまいをするかについての知見はほとんどない。平成25年度は、一電子移動により生成したアニオンラジカル種を鍵中間体とする結合形成反応を案出し、触媒量のキラルホスホニウム塩を共存させることで高い立体選択性の発現に成功した。本反応は、一般的なイオン反応では実現できない様式で立体化学的にほぼ純粋な化合物が生成する点で特徴的であり、生理活性化合物の母骨格を構築するために有用である。また、蛍光測定により励起イリジウム種と基質間の電子移動について分析し、反応系に含まれる分子の酸化・還元電位の測定結果等と合わせて整理することで、結合形成全体における一電子の流れを把握した。しかしこれまでの実験・測定結果は、本反応の結合形成段階を完全に理解するためには未だ十分とは言えず、さらなる機構解析が今後の課題として残されている。

前田グループ

当グループでは、前田が中心となって開発を進めてきた反応経路自動探索法である人工力誘起反応 (AFIR) 法を武器として、大井グループが開発するラジカル反応の機構に関する理論解析を行っている。平成25年度は、AFIR 法のラジカル反応への適用性の検証と、適用性向上のための計算プログラム開発を行った。

具体的には、大井グループが開発した可視光増感剤を介して生成するアニオンラジカルを経る触媒的カップリング反応について、AFIR 法による立体選択性とラジカル生成機構の理論解析を進めた。立体選択性の解析では、AFIR 法による基質のキラルカチオンへの吸着構造の網羅探索が非常に有効であることが分かった。ラジカル生成では異なる電子状態間のポテンシャル交差が重要な役割を果たすため、ポテンシャル交差が起こる分子構造を自動探索できるよう AFIR 法を拡張し、解析の見通しを得た。一方、当該反応では選択性制御のために巨大な分子触媒が用いられる。巨大分子の量子化学計算は計算コストが大きく、研究室規模の計算機だと計算時間が数か月にわたってしまうことも分かった。そこで、以上のような理論解析をより高速に行えるようにするために計算プログラムの超並列化にも着手した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

「大井グループ」

A-1

Kohsuke Ohmatsu, Yuichiro Ando, and Takashi Ooi, “Asymmetric Substitution at the Tetrasubstituted Chiral Carbon: Catalytic Ring-Opening Alkylation of Racemic 2,2-Disubstituted Aziridines with 3-Substituted Oxindoles”, *Journal of American Chemical Society*, vol. 135, No. 50, pp. 18706–18709, 2013 (DOI: 10.1021/ja411647x)