

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

H28 年度 実績報告書

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((兼)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((兼)大学院工学研究科)、主任研究員(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. 研究実施の概要

分子内に塩基性を示すアニオン部位と電子受容能をもつカチオン部位を備えた分子（ベタイン型電子移動触媒）を開発し、オキシインドールのラジカル二量化反応において傑出した触媒活性を示すことを明らかにした。また機構解析から、本触媒がオキシインドールの3位水素をアニオン部位の配位により活性化し、協奏的にカチオン部位が一電子を奪うことでラジカル種を発生させる、プロトン共役型電子移動（PCET）触媒として振る舞っていることを強く示唆する結果を得た。具体的には、ReactIRを用いた反応速度解析により、ベタイン分子およびオキシインドールに加え、触媒再生に必須であることが分かっていた酸素分子についても反応速度次数を求め、触媒再生段階を律速過程とする協奏的なラジカル生成を経る炭素-炭素結合形成が最も妥当な経路であることが示された。また、ベタイン分子およびオキシインドールの pK_a と酸化/還元電位から求めた結合乖離自由エネルギーの値も、PCET機構での触媒作用を支持するものであった。PCET機構による分子変換は生体内反応でも重要な位置を占めており、多くの機構解析が行われてきたが、触媒設計への取り組みはほぼ全く知られておらず、本成果により同分野に新たな方向性が示されたと言える。

最も古典的な光触媒のひとつである芳香族ケトンの触媒作用を利用して、 σ 結合の開裂を伴うラジカル生成を経る、芳香環の直接イミド化反応の開発に成功した。光励起ケトンの触媒作用としては、水素引き抜き機能と三重項エネルギー移動（増感）機能が良く知られ、これまで汎用されてきた。しかし、分光測定・電気化学測定・量子化学計算を併用した詳細な機構解析から、本反応では、従来までほとんど利用されてこなかった光励起ケトンの触媒作用が働いていることが明らかとなった。つまり、近紫外光により励起され項間交差を経て生じた三重項ケトン種が、電子不足イミド化剤に一電子を供与する還元剤となることを見出した。本手法に依れば、電子不足芳香環から電子豊富芳香環、さらには核酸塩基等のヘテロ芳香環に直接的に窒素官能基を導入することができる。また、本触媒系は芳香環の直接的なオキシ化反応へも適用可能であり、良好な基質一般性でアリアルエステル類を得ることができる。これまで貴金属錯体に頼りがちであった一電子酸化/還元プロセスを経る分子変換に、身近なケトン分子が触媒として利用できることを実証するものとして重要な成果が得られた。

光励起ケトンの光分子変換が長い歴史を持つ一方で、合成化学的な類縁体である光励起イミンは目立った光反応性を示さないとされてきた。本研究では、イミンが光反応性をもたない理由について独自の仮説を立案し、分子構造修飾により潜在する活性を引き出すことに成功した。また実際、適切な構造を備えたイミン分子が光触媒としての高い性能をもつことをいくつかのモデル反応で示し、物理化学的アプローチにより触媒作用機序を明確化した。本成果により、イミンの光化学という新しい領域が拓けると期待される。