

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

H29 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 主任研究員／
大学院工学研究科 教授

真の自在化学変換を担う分子技術の創出

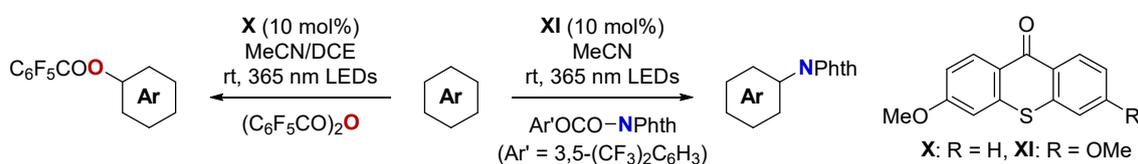
§ 1. 研究実施体制

(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 結合の開裂とイオンラジカルの制御
 - ・ 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

ケトンは光励起状態において、基質となる有機分子から水素原子を引き抜いてラジカル種を生成する、あるいは分子にエネルギーを渡して三重項励起種へと活性化する、といった力を持ち、古くから有機光触媒として汎用されてきた。我々は今回、これまで見過ごされてきた光励起ケトンの触媒機能として一電子還元能があることを見出し、これをベンゼン環(Ar)の直接的イミド(NPhth)化反応の実現につなげた。ここでは、各種物理化学測定および量子化学計算の活用が、反応機構の理解と反応に応じた触媒構造の最適化を効率化するために重要な役割を果たした。さらに、得られた知見に基づきベンゼン環のアシロキシ(OCOC₆F₅)化反応を設計し、適切な修飾を施したケトン(X)を触媒として種々のアリアルエステル類の合成に成功した。本成果は、ケトンの光化学に新たな切り口を与える基礎研究としての価値に加え、ベンゼン環をもつ有機分子の直接的な変換法を提供するものとして重要である。(Chem. Sci. 2017, 8, 5622-5627)



カチオン性の化学種は、機能をもった有機分子をつくるための最も基本的な活性中間体のひとつである。このため、カチオン種への結合形成の方向を規定できる手法は古くから重要な研究対象とみなされ、一般的に利用可能なツールの開発が待たれていた。近年、カチオン種と対を成すアニオン種としてキラルな分子を使う戦略の有効性が実証されつつあるが、アニオン種の本来的な求核力が適用範囲の拡大を妨げていた。我々は、高反応性(ラジカル)カチオン種の制御を志向したキラルアニオンの創製を念頭に新規非配位性キラルアニオンを設計し、イオン反応をモデルにその立体制御能を実証した。具体的には、新規 6 配位型キラルホスフェイトイオン(P)を市販のキラルジアミンから 5 段階で合成し、その三次元構造をトリエチルアンモニウム塩として明らかにした。また、対イオンをプロトンに交換する手順を確立し、得られたハイドロジェンホスフェイト(P·H·(urea)₂)がキラル Brønsted 酸触媒として高い性能を有することを Pictet-Spengler 型反応において示した。本成果は、非配位性キラルアニオンによるカチオン種の触媒的制御が現実的方法論であることを実証するものである。(J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2765-2768)

