

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による
革新的反応技術の創出

2020年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

安田 誠

大阪大学 大学院工学研究科

教授

「ルイス酸－外部刺激」系によるイオン性中間体の活性化

§ 1. 研究成果の概要

外部刺激を用いたルイス酸触媒の新規反応の開発を行なった。ピレンを導入したカゴ型ホウ素錯体を合成した。これは光照射下で配位子交換速度が 100 倍程度向上した。フッ化糖のグリコシル化触媒として適用したところ、大幅な反応性向上が見られた。またグリコシル化において触媒量の BF_3 で反応が速やかに進行することを研究途上で見出し、従来の常識を覆す結果として位置づけられ現在検討を行っている。ピレン導入カゴ型ホウ素錯体を電解酸化したところ、ラジカルカチオン種が安定に得られることをスペクトルにより確認した。この種はアルデヒドとアリルスズの反応およびアルデヒドとジエンのヘテロ Diels-Alder 反応を触媒し、生成物が中程度から高収率で得られた。酸化前の種を触媒に用いると全く反応が進行しないことから、電解酸化によりルイス酸性が劇的に向上したと考えられる。また、Phebox 配位子を有する有機アルミニウム錯体が、ルイス酸と photoredox 触媒の共存化学種として作用した。この錯体は C-Al 結合を有し不安定性が懸念されたが、二座配位子による安定化により、触媒として活用することが可能であった。光照射下のアールブロミドの還元反応において、優れた触媒活性を示すことを見出した。カルボニル基を有する基質を選択的にルイス酸で認識し、効率よく電子移動反応を起こし、その後変換反応へと導くことがわかり、新しい分子変換技術の創出につながる結果である。マイクロ波照射を位置選択性発現のトリガーとし、同一の糖基質を用いて、反応の位置選択性を逆転させる新規マイクロ波制御グリコシル化反応を検討した。反応の遷移状態を解析し、双極子モーメントの差異が大きい系がマイクロ波での選択性に適していると考えている。そこで、活性化状態が上記特徴を有するグリコシル化を計算により導き、現在、その実証実験に取り組んでいる。

§ 2. 研究実施体制

(1) 安田グループ

- ① 研究代表者: 安田 誠 (大阪大学 大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・カゴ型ルイス酸設計と反応開発に関する研究-電解および光照射の活用
 - ・可視光酸化還元触媒による新規反応の開発
 - ・マイクロ波の非熱的効果の解明と新規反応開発に関する研究

(2) 深瀬グループ

- ① 主たる共同研究者: 深瀬 浩一 (大阪大学 大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・外部刺激制御によるグリコシル化反応の開発
 - ・集積型グリコシル化と late-stage グリコシル化による生物制御分子の創製
 - ・テルペノイド合成

(3) 清水グループ

① 主たる共同研究者: 清水 章弘 (大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授)

② 研究項目

- ・ルイス酸触媒共存下での電解による多段階ワンポットグリコシル化
- ・電解応答型カゴ型ルイス酸設計と反応開発に関する研究
- ・ルイス酸-電解融合系による新規反応開発

(4) 高橋グループ

① 主たる共同研究者: 高橋 大介 (慶應義塾大学 理工学部応用化学科 准教授)

② 研究項目

- ・マイクロ波制御グリコシル化反応の開発
- ・有機光酸触媒の開発と光制御グリコシル化反応の開発
- ・マイクロフロー法への応用と有用配糖体合成
- ・外部刺激制御 late-stage グリコシル化反応への応用と有用配糖体合成

【代表的な原著論文情報】

- 1). S. Nakao, Y. Nishimoto, M. Yasuda, “Tuning of Lewis Acidity of Phebox-Al Complexes by Substituents on the Benzene Backbone and Unexpected Photocatalytic Activity for Hydrodebromination of Aryl Bromide”, Chem. Lett., vol. 50, No. 4, pp.538-541, 2021.