

「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

H26 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

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)
- 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

前年度に引き続き、可視光増感剤とキラルカチオンを触媒としイオンラジカルを鍵中間体とする分子変換の、電子移動プロセスおよび結合形成段階について機構解析に取り組んだ。物理化学的なアプローチから妥当な反応経路を二つに絞り込み、より確からしい反応機構を同定するための実験化学的な検証を繰り返したが、最終的な結論を導くには至らなかった。今後、類似の触媒システムを用いた異なる形式の反応に関する知見を集積することで、一電子酸化／還元プロセスから生じるイオンラジカルを経る反応の機構について理解を深める必要がある。

一方、光などのエネルギーを必要としない一電子移動プロセスを利用した反応の効率化を目指し、新たな電子移動触媒の設計・合成を行った。具板的には、電子移動活性を持つカチオン性の置換基と基質の活性化および認識を担うアニオン性部位を兼ね備えた、ペタイン型電子移動触媒を創製した。本分子は、分子内でイオン対を形成した安定な構造を持つが、適当なエノラート前駆体に作用し脱プロトン化／一電子移動を経てラジカルエノラートを発生させる力を有している。また、この機能を利用すると生物活性化化合物に遍在するビスインドリン型の炭素骨格を、容易にかつ効率よく組み上げ得ることも見出した。ペタイン型電子移動触媒が持つ二つの機能をそれぞれ異なる分子に期待した二元触媒系を対照として、モデル反応における初期速度を比較する実験を行い、高い触媒活性を獲得するためには我々の分子設計コンセプトが重要であることを実証した。既にキラルな触媒分子の合成にも成功しており、平成 27 年度は立体選択性が求められる結合形成の開発へと重心を移す予定である。本反応においては、触媒の再酸化段階を酸素が担っているため副生成物が過酸化水素だけであり、今後は持続的利用に耐える触媒システムの構築可能性という観点からの検討も進めたいと考えている。

炭素－水素結合の開裂を伴うラジカル生成の制御への端緒として、水素引抜反応の触媒として機能する基本骨格に注目した構造活性相関を精査した。また、分子認識部位を導入した二官能性触媒を設計・合成し、モデル反応における触媒活性の評価を通して二つの機能性部位をつなぐリンカー構造の重要性を明らかにした。しかし、触媒活性の向上が達成された一方で、ラジカル生成の制御という観点からは課題を残しており、選択性を獲得するためにはさらなる触媒分子修飾が必要である。