

「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

H27 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
  - ・  $\pi$  結合の開裂とラジカルイオンの制御
  - ・  $\sigma$  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

前年度までに、カチオン性キラル Brønsted 酸と可視光増感剤の協働触媒作用によるラジカル反応の立体制御に成功したことを受け、反応機構の理解を目指した研究を継続した。本反応では、光励起イリジウム錯体の還元的消光過程によるカチオンラジカル生成と、結果として生じる低酸化度のイリジウム錯体によるアニオンラジカル生成の双方が必須である。また、犠牲酸化/還元剤を必要としない反応系である点にも特徴を持つ。これらの点を踏まえ、中間体イオンラジカルが生成するタイミングが反応に及ぼす影響を明らかにする目的で、相補的な反応系すなわち酸化的消光過程によるアニオンラジカル生成をきっかけとする反応系の構築に挑んだ。検討の結果、トリス(2-ピリジルフェニル)イリジウム錯体を触媒とする、*N*-スルホニルアルジミンと  $\alpha$ -トリメチルシリル-*N*-アリアルアミノメタンのカップリング反応が、酸化的消光過程を経て効率的に進行することを明らかにした。本成果は、犠牲試薬を必要としない光酸化/還元反応では一電子移動プロセスの順序は重要ではないという、新たな事実を実証するものである。

本研究ではすでに、分子内に塩基性アニオン部位を持つカチオン性電子移動触媒(ベタイン型電子移動触媒)が、エノラートの  $\alpha$  位カップリング反応において傑出した活性を示すことを明らかにしている。本年度は、本触媒による高い反応促進効果の起源を明らかにするために反応機構解析に取り組み、触媒分子構造に由来して反応の律速段階が変化することを明らかにした。塩基の作用により生じるエノラートの一電子酸化を伴う本反応において、エノラート生成と電子移動を同時に司る触媒設計の有効性を示す成果であり、今後の電子移動触媒の開発に指針を与えるものと位置付けられる。しかし、現在のところ立体選択性の獲得への試みは難しく、結合形成段階への触媒の関与を実現できる分子構造の探索を継続する必要がある。

$\sigma$  結合の均等開裂によるラジカル生成に有効な非金属型の光励起触媒を探索し、新たな作用機序に基づく分子変換に有用な分子を見出した。特に、触媒の三重項励起状態からのエネルギー移動による基質の励起(三重項増感過程)を経た反応においてユニークな活性を示す分子は、様々な反応への適用を志向した触媒設計のリードとして期待できる。実際、系統的な触媒活性相関の調査から得られた知見を基に、活性発現に必要な構造要素を考慮した触媒分子の高機能化に着手している。加えて、光励起有機分子触媒としては従来知られていなかった形式の触媒作用を発見し、高効率な触媒的環化付加反応を実現した。現状では基質特異性が極めて高く、他の反応に速やかに展開し難いことを示唆する結果が得られているが、触媒作用発現の起源への理解が進めば状況を打開できると考えており、今後は機構解析を進めていく予定である。