

2024 年度年次報告書

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解

2022 年度採択研究代表者

重野 真徳

東北大学 大学院薬学研究科

准教授

アニオン活性化法に基づく分解性芳香族ポリマーの創製

研究成果の概要

本研究では、分子内での電子対移動反応によって主鎖が分解するポリマーの設計と開発を目指している。本年度は、昨年度までの研究と合わせて、分子レベルでの分解反応を確立した。具体的には、パラ位にフェノール性水酸基を有するベンジルアルコールを基質として、これまで用いていたイオウ求核剤の他に、窒素および炭素求核剤を用いても、円滑に反応が進行することを見出した。また、ベンジルアルコール誘導体においては、メチル基、メキシ基、ハロゲン、エステル部位など、多様な官能基が共存できることを明らかにした。併せて、反応機構解析として、ベンジル位炭素－酸素結合の開裂反応に関して密度汎関数理論(DFT)計算を行った。その結果、ベンジルアルコールの酸素原子は別分子のフェノール性水酸基と水素結合を形成し、この相互作用によってベンジル位からのヒドロキシ基の脱離が促進されることを示した。また、本年度、分解性をもつポリマーの合成と物性評価も進めた。

有機分子の中で特に強固な化学結合とされる炭素－フッ素結合の変換反応の開発にも取り組んだ。具体的には、フォスファゼン塩基 *t*-Bu-P4 を触媒として用いると、芳香族炭素－フッ素結合と求核剤の交換反応が効率的に進行することを見出した。従来の芳香族求核置換反応では、電子不足な芳香族ハロゲン化合物が主に用いられたが、本反応系では電子状態に依らず、電子不足から電子豊富な芳香族フッ素化合物まで、広範な基質に適応できることを示した。これに関して、反応機構の観点から、本反応は従来の Meisenheimer 中間体を經由する付加－脱離機構ではなく、協奏的に一段階で進行する特徴的なメカニズムを取ることが鍵であることを明らかにした。また、本反応は、炭素求核剤に加えて、窒素、酸素、イオウ、リンなど、多様なヘテロ元素求核剤にも適応でき、基質一般性に優れる芳香族炭素－フッ素結合の交換反応として確立した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Shigeno, M. Hayashi, K. Sasamoto, O. Hirasawa, R. Korenaga, T. Ishida, S. Nozawa-Kumada, K. Kondo, Y. Catalytic Concerted S_NAr Reactions of Fluoroarenes by an Organic Superbase. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 32452–32462 (2024).
- 2) Shimotai, K. Sasamoto, O. Shigeno, M. Carboxylations of (Hetero)Aromatic C–H Bonds Using an Alkyl Silyl Carbonate Reagent. *Organic Letters*, **27**, 352–356 (2025).