

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

2022 年度
年次報告書

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、その分解反応について、分子レベルでの反応を検討した。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モデル基質として取り上げた。想定反応機構としては、フェノール部位での脱プロトン化の後に、分子内での電子移動反応が起こり、ベンジル位炭素-酸素結合での開裂反応が進行するものと考えた。また、求核剤存在下で反応を実施することで、その開裂反応の過程で生じるキノメチド中間体が捕捉できるものと考えた。実際に、チオール求核剤存在下で検討を行い、望みの開裂反応と補足反応を可能とする触媒を見出すことができた。今後は、反応条件の最適化、基質適応範囲の評価、および反応機構解析を進める。

炭素-フッ素結合は化学的安定性が高く、確実な結合に位置付けられる。本年度、炭素-フッ素結合の分解反応として、トリフルオロエチルベンゼンを反応基質とした、分子変換反応の開発にも取り組んだ。条件検討の結果、フォスファゼン塩基 t-Bu-P2 が触媒として効果的であることを見出した。アルカンニトリルを求核剤として用いた反応において、基質の二つの炭素-フッ素結合の開裂を伴って、フルオロアルケンが得られることを示した。これはアミド等価体であり、生物学的に興味深い分子構造とされる。本反応の反応機構としては、(1)ベンジル位の脱プロトン化を起点とした E2 脱離形式でのフッ素アニオンの脱離、(2)生じたジフルオロアルケンへのアルカンニトリルの付加、および(3)2 度目のフッ素アニオンの脱離を経て生成物が得られたものと考えている。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Masanori Shigeno,* Itsuki Tohara, Kanako Nozawa-Kumada, and Yoshinori Kondo,* “1,5-Double-Carboxylation of 2-Alkylheteroarenes Mediated by a Combined Brønsted Base System” *Synlett*, **2022**, DOI: 10.1055/a-1990-5360. *Invited paper*, Special Issue Honoring Masahiro Murakami's Contributions to Science.
- 2) Masanori Shigeno,* Akihisa Kajima, Eito Toyama, Toshinobu Korenaga, Hiroyuki Yamakoshi, Kanako Nozawa-Kumada, and Yoshinori Kondo,* “LiHMDS-Mediated Deprotonative Coupling of Toluene with Ketones” *Chemistry – A European Journal*, **2023**, 29, e2022035.