

高エネルギー中間体を經由する結合開裂反応の開発

研究代表者 太田 英介
(理工学術院総合研究所 研究院講師)

1. 研究課題

単純な分子から高機能・高付加価値の分子を創出する有機合成化学は、現代の我々の生活を支える基盤技術である。従来の有機合成化学は結合形成反応を軸として発展してきたが、結合の形成と切断は表裏一体であり、より高次の分子構築には、望みの結合を選択的かつ穏和に切断する反応の開発が望まれる。本研究では、光エネルギーを利用して従来の有機合成反応では困難な σ 結合開裂反応の開発を目指した。

2. 主な研究成果

σ 結合の開裂反応

有機分子が持つ結合の中でも最も強固な σ 結合は、高い結合解離エネルギー(Bond Dissociation Energy:BDE)を持つ。そのため、均等開裂には紫外光の照射や強力な酸化剤などを必要とする。しかし、これらの過酷な反応条件は分子全体に損傷を与え得るため、望みの結合の選択的に切断することは難しい。本研究課題では、酸素原子などのヘテロ原子に配位し、BDEを低下させる遷移金属触媒に着目して研究を開始した。

最近、我々は可視光レドックス触媒を利用したエポキシドの還元的開環反応を見出した。すなわち、遷移金属触媒 X と Ir 触媒存在下青色 LED を照射すると、環状エーテルの炭素-酸素 σ 結合が開裂し、高い位置選択性で一級アルコールを与えることを見出した(図 1A)。今年度さらなる条件検討を進めたところ、可視光レドックス触媒と遷移金属触媒 Y 存在下、1,4-シクロヘキサジエンを添加し、青色 LED を 24 時間照射すると、二級アルコールのみが収率 90% で得られることを明らかにした。本協働触媒系におけるエポキシドの開環の位置選択性を遷移金属触媒の選択により完全に制御することに成功した。

さらに、見出した C-O 結合開裂反応がラジカル機構を経て進行しているか確認した。ラジカルクロックを別途調製し、上述の反応条件に付したところ、いずれの場合にもラジカル機構を支持するアリルアルコールを与えた(図 1B)。この結果から、本研究で見出した遷移金属触媒と可視光レドックス触媒の協働触媒系では、C-O 結合が均等開裂することを実証した。

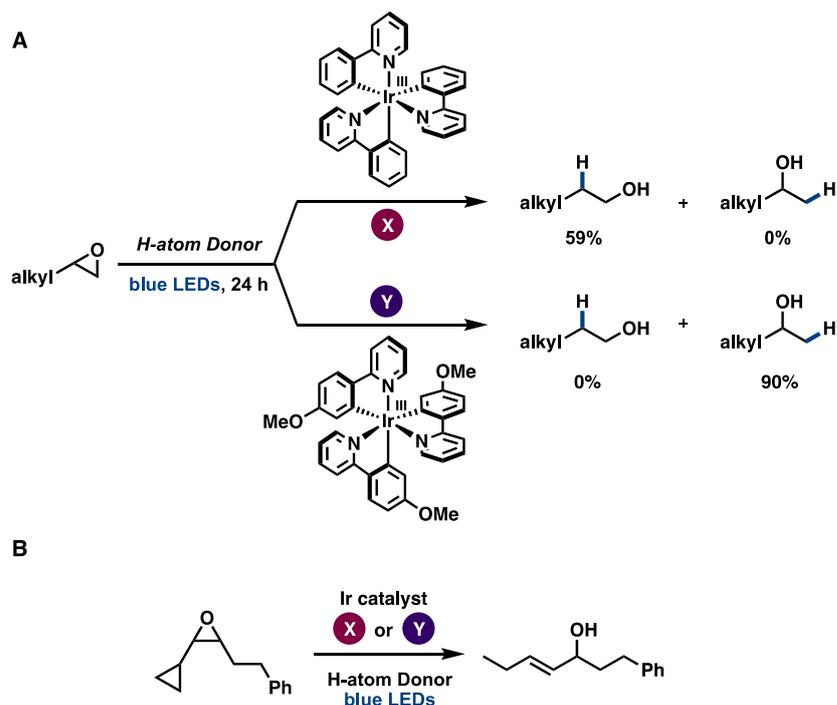


図 1. 可視光レドックス触媒と遷移金属触媒の協働触媒系を利用した σ 結合開裂反応

3. 共同研究者

山口 潤一郎 (先進理工学部・応用化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

1) “Asymmetric Synthesis of a 5,7-Fused Ring System Enabled by an Intramolecular Buchner Reaction with Chiral Rhodium Catalyst” Hoshi, T.; Ota, E.; Inokuma, Y.; Yamaguchi, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 10081.

2) “Synthesis of A Pentaarylcarbazole: Installation of Different Aryl Groups on Benzenoid Moiety” Tanaka, S.; Asako, T.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Chem Lett.* **2020**, accepted *ChemRxiv* **2020**, preprint

4.2 総説・著書

1) 太田英介 「“かご” に包まれた内因性カンナビノイドを光で放出する」
ファルマシア 受理済

4.3 招待講演

該当なし

4.4 受賞・表彰

該当なし

4.5 学会および社会的活動

該当なし

4.6 学会発表

1) 「 α -ジアゾエステル分子内 Buchner 反応による 5,7-縮環骨格構築法の開発」 (ポスター)

○星貴之・太田英介・山口潤一郎

第8回 JACI/GSC シンポジウム(C-44)、東京国際フォーラム 東京、6月25日

2) 「植物概日時計調整剤 BFCPC の構造活性相関研究」 (ポスター)

○杉本沙織・齋藤杏実・太田英介・中道範人・山口潤一郎

生体機能関連化学部会若手の会第31回サマースクール (P-02)、大学セミナーハウス 東京、7月16日

3) 「 α -ジアゾエステル分子内 Buchner 反応による 5,7-縮環骨格構築法の開発」 (ポスター)

○星貴之・太田英介・山口潤一郎

錯体化学若手の会夏の学校 2019(P2-17)、栄屋ホテル 山形、8月1日

4.7 外部獲得資金

1)住友財団基礎科学研究助成 2019-2020

2)JXTG 若手奨励研究 2019-2020

3)福岡直彦記念財団助成金 2019-2020

5. 研究活動の課題と展望

本研究で目的とする炭素-酸素 σ 結合の開裂反応を実現するため、より酸素親和性の高い遷移金属触媒を利用し、革新的な変換反応を目指す。