

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	大松 亨介
研究機関名	名古屋大学
所属部署名	トランスフォーマティブ生命分子研究所
役職名	特任准教授
研究課題名	オルソゴナル結合変換が拓く新しい合成化学
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

オルソゴナル結合変換に資する新しい触媒として双性イオン型アクリジニウムアミデートを開発した。本触媒は、青色光による励起を反応駆動力とし、単独で、様々な有機分子の C(sp³)-H 結合変換を極めて効率的に進行させる。結合解離エネルギーが 100 kcal/mol 程度の不活性 C-H 結合を切断でき、カルボニル基やエーテル、アミド等の極性官能基存在下でも問題なく触媒機能を発揮する。遷移金属触媒と協働させることで飽和炭化水素骨格上にアルケンをつくり出すアクセプターレス脱水素化反応にも適用できることを確認した。また、理論科学的検証を通じて、アクリジニウムアミデートの優れた光触媒活性の起源を究明した。すなわち、アミデートとヘキサフルオロイソプロパノール等が水素結合会合体を形成することで、励起一重項状態のエネルギー準位の入れ替わりが起こり、その結果として C-H 結合切断の活性種である励起三重項状態の生成効率の向上につながっていることを見出した。

オルソゴナル結合変換による複雑分子の迅速構築法の開拓を指向し、リンイリドの C-H アルキル化によって生成するラジカル中間体を連続的に反応させる三成分環付加反応を開発した。Wittig 反応の反応剤として古くから知られているリンイリドを一電子酸化すると、求核的な炭素アニオン部位を電子欠損な炭素ラジカルに変換することができる。この求電子性を活かし、ホスホニウムイオン部位を残したまま求核剤との結合形成を進行させ、さらにラジカル極性クロスオーバーによってイリド本来の反応を連続させることで、リンイリドの C-H 結合と C=P 結合を C-C 単結合と C=C 二重結合に一挙に組み替える三成分反応を実現した。この反応は、一つの炭素原子上における三つの原子価に相当する結合変換であることを考慮すると、リンイリドを用いて、形式的にカルビンを経る分子変換を実現する画期的な戦略となる。