

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所・助教 小池 隆司氏

Takashi Koike



(業績)「可視光フォトレドックス触媒作用を基盤としたラジカル的官能基化法の開発」

光反応は、熱反応では得ることが困難な生成物や選択性の発現が期待できることから、合成化学者の関心を集めてきた。しかしながら、古典的な光反応の多くは高圧水銀ランプやキセノンランプのような大型の光源を使用することが多く、汎用性が大きく損なわれる原因となっていた。一方、身近にある LED や蛍光灯、太陽光から照射できる可視光を光源に用いれば、実用的な光反応システムを構築できる可能性がある。小池氏は、ルテニウムポリピリジル錯体や等電子構造のイリジウム金属錯体が有する可視光誘起電子移動を基盤としたフォトレドックス触媒作用に着目し、独創的なラジカル反応を開発した。以下に代表的な業績概要を示す。

1. 有機ボラート塩を炭素ラジカル前駆体とする光触媒反応

有機トリフルオロボラート塩は水や空気に安定であり、多様な官能基を有する試薬の調製も可能なため、合成化学において汎用される試薬の1つである。同氏は、有機トリフルオロボラート塩が適切な構造を有するイリジウム錯体の励起状態に電子供与体として作用し、対応する炭素中心ラジカル前駆体となることを見出した。この知見をもとに、フォトレドックス触媒作用を基盤とした有機ボラート塩の電子不足アルケンに対する付加反応を開発した。特に、アミノメチルボラート塩は、アクリル酸エステル類との反応で γ -アミノ酸誘導体を与える。本反応を用いて鎮痙剤として知られる baclofen の簡便合成に成功した。

2. 求電子的 CF_3 化剤を CF_3 ラジカル源とするアルケンの CF_3 二官能基化反応

全元素中最大の電気陰性度を有するフッ素は医薬品や機能性材料にとって重要な元素であるが、その特異な性質から有機フッ素化合物の合成には通常の合成手法が適用できないことが多い。例えば、フッ素原子は α 位のカルボカチオンを共鳴安定化することが知られており、フッ素原子が結合したカルボカチオン種の反応化学は未開拓な領域である。同氏は、求電子的 CF_3 化剤として知られる梅本試薬や Togni 試薬が、フォトレドックス触媒の励起状態に対し電子受容体として働くことを見出した。さ

らにフォトレドックス触媒作用を活用することで、発生した CF_3 ラジカルとともに、異なる官能基を二重結合に導入する二官能基化反応を開発した。本光触媒システムは、アルケンから1工程で、炭素(sp^3)- CF_3 結合を有するアルコール、アミド、ケトンやラクトンなどのヘテロ環合成を実現した。本研究で、 CF_3 カチオン種がアルケンと直接反応したかのような中間体を經由する有機フッ素化合物の新しい合成戦略が示された。また、脱離基を有するアルケン基質や脱プロトン化条件で反応を行うことで CF_3 基の置換したアルケン類の合成にも展開できることを明らかにした。さらに本反応コンセプトは CF_2H 化反応や、アルキンやアレンの二官能基化反応にも展開可能な汎用性の高いものである。

3. 新型求電子的アミノ化剤の開発とラジカル的アミノ化反応

炭素中心ラジカルに比べ、窒素中心ラジカルの反応化学は未発達な領域である。同氏は、ピリジニウム塩構造をもとにした新型窒素中心ラジカル前駆体を開発し、本試薬を用いてフォトレドックス触媒作用を基盤としたアルケン類の位置選択的アミノヒドロキシ化反応を実現した。本光触媒システムは、さらなるラジカル的アミノ化反応への展開が検討されている。

以上のように小池氏は、世界に先駆けてフォトレドックス触媒作用に着目し、新しい合成戦略を提示している。本研究領域はいまや合成化学において大きな潮流を形成しているが、同氏は分野の先頭に立ってこの世界的潮流形成に貢献してきたといっても過言ではない。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成 17 年 東京工業大学大学院理工学研究科
応用化学専攻 博士課程 修了
平成 19 年 東工大資源研 助教