

奨励賞

太田 英介氏（早稲田大学高等研究所・准教授）



（業績）「ジルコノセンと可視光レドックス触媒を利用した 触媒的 σ 結合活性化の開拓」

可視光レドックス触媒反応の興隆に伴い、近年ラジカル化学に注目が集まっている。従来、反応の発端となるラジカルの生成には、高反応性の官能基が用いられてきた。具体的には、容易に均等開裂する過酸やアゾ化合物、もしくは光や酸化・還元感受性のある構造である。これらの構造に依存せず、遍在する官能基から、直接的にラジカルを生成する手法は、従来の合成戦略の選択肢を広げ、より柔軟な分子設計を可能にする。しかし、その手法の開発はいまだ発展途上にあり、さらなる拡充が求められる。太田氏は、ヘテロ原子やハロゲン原子と強固に結合するジルコニウムに着目し、C-O 結合や C-Cl 結合の開裂を経る新奇ラジカル生成法を確立した。以下にその業績の概要を示す。

1. チタノセン触媒系と逆の位置選択性を示すエポキシドおよびオキサタンの C-O 結合開裂反応

エーテル C-O 結合均等開裂反応には、チタノセンを利用したエポキシドの開環反応が古くから知られる。本反応では、チタノセンの還元により生成するチタノセン(III)が、強固な Ti-O 結合の形成を駆動力としてエポキシドを開環する。最近では、可視光レドックス触媒によってチタノセンを還元する例も注目されているが、30 年以上にわたりチタノセン(III)がエポキシドの開環反応で広く用いられてきた。そのようななか、同氏はジルコノセン(III)を用いた C-O 結合開裂反応の開発に成功した。ジルコノセン(III)の有機合成への応用は少なく、C-O 結合の均等開裂に適用した初の例である。ジルコノセンを用いたエポキシドの開環反応は、従来のチタノセン触媒の反応とは逆の位置選択性を示し、置換基の多いアルコールを与える。機構解明研究から、本反応はより不安定なラジカルを経由することが示唆されている。開環反応は室温付近で進行し、天然物誘導体を含む幅広い基質に適用できる。また、C-O 結合開裂により生じたラジカルを利用して、オレフィンや芳香環への付加、1,5-水素原子移動を経るアセタール形成も達成した。また、本触媒系はオキサタンの開環反応にも適用可能であった。この場合も、ラジカルの安定性から予想される位置選択性とは逆の位置で C-O 結合が開裂した。これらの C-O

結合開裂反応では、メタロセンの中心金属を変え、開環のエネルギープロファイルを変化させることで、逆の位置選択性での開環を達成した。

2. 塩素原子移動型で進行するアルキルクロリドの C-Cl 結合均等開裂反応

アルキルクロリドは普遍的な官能基であり、容易に調製可能なラジカル前駆体である。しかし、ベンジルクロリドや α -クロロカルボニル化合物などの活性なアルキルクロリドと比較すると、単純なアルキルクロリドは C-Cl 結合の結合解離エネルギーが高く、古典的なラジカル反応では実用性に乏しかった。近年、可視光を利用し、不活性なアルキルクロリドをラジカル前駆体として利用する試みがなされているが、多くは強力な還元条件が必要であり、副反応の誘発が問題となる。塩素原子移動型の反応形式で進行する可視光レドックス/ジルコノセン協働触媒系は、強い還元条件を必要とせず、1-3 級のいずれのアルキルクロリドからも効率的にラジカルを生成する。室温付近で水素化体およびホウ素化体を与え、複雑な構造をもつ基質にも適用できる。可視光を利用した不活性アルキルクロリドの塩素原子移動反応として先駆的な成果であり、アルキルクロリドをラジカル前駆体として再評価する機会を提供した。

以上、太田氏はジルコノセン(III)に着目した触媒的 σ 結合開裂反応の開発に成功し、難しい結合開裂を可能にする触媒系を構築した。ジルコノセン(III)の調製には一般的に Na/Hg などの強力な還元剤が用いられてきたが、可視光レドックス触媒により穏和な条件下、同化学種の生成を可能にしたことが一連の発見に結びついている。同氏の確立した触媒系は、既存の可視光レドックス触媒反応とは異なる反応性や選択性も実現した。メタロセン触媒の潜在的可能性を引き出した独創性のある研究成果は、国内外から高く評価を受けている。したがって、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 28 年 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻後期博士課程修了

現在 早稲田大学高等研究所 准教授