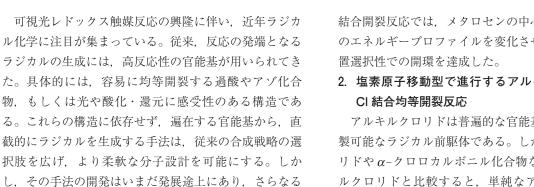
奨 励 賞

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 |



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

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。

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 触媒系はオキセ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

2. 塩素原子移動型で進行するアルキルクロリドの C-

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