

名古屋大学大学院工学研究科・准教授 三宅 由寛氏
Yoshihiro Miyake



(業績)「光誘起電子移動の精密制御に基づく

含窒素化合物の効率的変換反応の開発」

含窒素化合物は機能性材料や生理活性物質に広く用いられる骨格である。そのため、含窒素化合物の選択的な官能基化や骨格変換反応の開発は新しい合成経路の構築につながるため重要である。三宅氏は光誘起電子移動によるアミンの一電子酸化過程に着目し、含窒素化合物の炭素-水素結合、炭素-ケイ素結合、炭素-炭素結合の選択的切断を伴う官能基化法の開発に成功した。以下にその業績の概要を示す。

1. アミンの α 位 C-H 結合の直接的活性化

窒素原子に隣接する sp^3 C-H 結合の直接的な官能基化は含窒素化合物を効率的に合成する重要な手法の一つである。その中でもアミンの二電子酸化によって生成するイミニウムイオンを鍵中間体とする反応が広く研究されている。一方、一電子酸化により生成する α -アミノアルキルラジカルはアミンの C-H 結合の官能基化における反応活性種として期待できるにもかかわらず、その利用は非常に限られていた。 α -アミノアルキルラジカルは反応性が高いため、化学量論量の酸化剤が必要な熱的な反応条件下では速やかに酸化されイミニウムイオンへと変換される。結果として有機合成化学的な利用が困難であった。

一方、遷移金属ポリピリジル錯体は可視光照射下で光電子移動触媒として働き、アミンを酸化し、 α -アミノアルキルラジカルおよびイミニウムイオンを段階的に与えることが知られている。同氏はこの反応が一電子過程で進行することに着目し、その過程を精密制御することにより、可視光照射下での α -アミノアルキルラジカルの電子不足アルケンへの付加反応(アミンの α 位アルキル化)の開発に成功した。また、本反応は基質の連続的な酸化と還元を伴う"redox-neutral"な経路で進行していることも明らかにした。さらに同氏はこの光触媒系をジアゾカルボン酸エステルとの反応によるアミンの α 位アミノ化へと展開した。

2. C-Si 結合の選択的開裂を鍵とする α -アミノアルキルラジカルの付加反応

同氏は光電子移動触媒が炭素-ケイ素結合の開裂を経る α -アミノアルキルラジカルの生成にも有効に作用することを見出し、 α,β -シリアルアミンの α,β -不飽和カルボニル化合物への付加反応の開発にも成功した。この時 α 位の C-H 結合が切断されアルキル化された生成物は全く得られず、C-Si 結合部分が選択的に反応する。本反応は幅広

い基質に適用可能であり、 α,β -不飽和ケトンへの付加反応も速やかに進行した。さらに、 α -シリアルアミンの高い反応性に着目し、光触媒的なフラレーンへの付加反応の開発にも成功した。電子受容性のフラレーン部位と電子供与性の芳香族アミン部位とを同一分子内に有する化合物は両極性電子材料として期待でき、本手法はその短行程での合成手法として有用である。また、 α -シリアルアミンを用いる事で二級のアミンへも適用可能となり、 α,β -不飽和カルボニル化合物への付加反応を行うことでピロールのような複素環の合成へも応用した。

3. 脱炭酸を鍵とするアミノベンジルラジカルの付加反応

三宅氏は α -アミノアルキルラジカルがアミンの一電子酸化体であるアミノムラジカル生成後、脱プロトン化により生成する過程に着目し、別の脱離基の導入による新たな活性種への展開を着想した。同氏は光電子移動触媒存在下でアミノフェニル酢酸を基質に用いる事でアミノムラジカルの脱炭酸を経て生成するアミノベンジルラジカルの付加反応の開発に成功した。これまで、ベンジルラジカルの前駆体としてハロゲン化ベンジルが広く用いられてきた。しかし、ハロゲン化アミノベンジルはその反応性の高さから、合成が困難であった。本手法はハロゲン化物を用いずにアミノベンジルラジカルを発生させる手法として利用できる。

以上のように三宅氏は光電子移動触媒を用いた含窒素化合物の"redox-neutral"な変換反応の開発に成功した。これらの反応では光誘起電子移動を精密に制御することで、熱的な反応系では困難であった変換反応を達成した点で非常に独創的であり、有機合成化学の発展に大きく貢献した。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 14 年 3 月 京都大学大学院工学研究科
博士後期課程修了

現在 名古屋大学大学院工学研究科 准教授