

【基盤研究(S)】

理工系(化学)



研究課題名 光と金属を用いる直截的分子変換手法の開発

京都大学・大学院工学研究科・教授 村上 正浩 (むらかみ まさひろ)

研究課題番号 : 15H05756 研究者番号 : 20174279

研究分野 : 合成化学

キーワード : 分子変換、光、触媒

【研究の背景・目的】

有機合成化学には、医薬品や高機能材料に至るまで、社会が必要とする様々な有機化合物を合成するためのより良い手法を提供することが求められている。社会がゆゆしきエネルギー問題や資源問題に直面している現在、多段階の官能基変換を経て目的化合物に至る従来型の合成経路を刷新することが緊喫の課題となっている。このような要請に応えるべく、本研究ではより直截的に分子を変換する手法を開拓する。すなわち、できる限り入手の容易な化合物から出発して、できる限り少ない工程と単離操作を経て目的化合物のみを選択的に得ることを可能にする新しい合成手法を開発することを目指す。

【研究の方法】

本研究では光と金属触媒がもつ特性に着目して入手容易な分子を直截的に変換する手法を開拓する。とくに(1)非極性 σ 結合の活性化を経る直截的分子変換、(2)アルキンを起点とする直截的ワンポット多官能基化の二つの重点目標を設定して多角的に研究を推進する。

(1) 非極性 σ 結合の活性化を経る直截的分子変換

炭素-炭素結合や炭素-水素結合などの非極性 σ 結合はほとんどすべての有機化合物に普遍的に存在する。一般に熱力学的に安定である上に、速度論的にも触媒・反応剤と相互作用しづらく、選択的に変換することは極めて難しい。しかし、逆にこれらを自在に反応させることができるようになれば、従来の多段階の官能基変換を経る合成経路を刷新できると期待される。本研究では、光と遷移金属触媒を併せて用いる独自のアプローチで、炭素-炭素単結合や炭素-水素結合を直截変換する反応を開発する。求エルゴニックな光反応による高エネルギー化合物の生成と遷移金属触媒による高エネルギー化合物の反応をそれぞれ検討するとともに、この両者が協同的に機能して初めて進行する斬新な触媒反応の開発も目指す。

(2) アルキンを起点とする直截的ワンポット多官能基化

アルキンは多様な誘導体が市販されているほか、様々な合成法が確立されており、最も入手容易な原料の一つである。そこでアルキンから出発して、炭素-炭素結合の生成や官能基の導入など複数の分子変換をワンポット(1つのフラスコ内)で連続的に

行い、分子の複雑さ(molecular complexity)を一挙に増す変換手法を開発する。例えば、末端アルキンより簡便に調整されるトリアゾールに内在する未開拓の反応性を有機合成化学の観点から明らかにすることで、アルキンからトリアゾールの生成、トリアゾールからカルベン錯体の生成、カルベン錯体と求核的な分子との反応、生成物のさらなる化学変換を一つのフラスコ内で連続的に行う分子変換を実現する。これによって、実用的な観点から強く求められている合成経路の短工程化と単離操作回数の削減を図る。

【期待される成果と意義】

従来の有機合成化学は、炭素-ハロゲン結合や炭素-金属結合などの活性な結合の反応を駆使して行われてきた。このため、しばしば保護・脱保護などの多段階の官能基変換を必要としていた。これに対して本研究では、入手容易な化合物を原料として、多段階の変換を必要としない、直截的な分子変換を実現する。有機合成に格段の効率化をもたらし、環境負荷の低減、医薬品・機能性材料の開発研究の高速化に資するものと期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Naoki Ishida, Shota Sawano, Masahiro Murakami, Stereospecific ring expansion from orthocyclophanes with central chirality to metacyclophanes with planar chirality, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3111.
- Tomoya Miura, Takayuki Nakamuro, Chia-Jung Liang, Masahiro Murakami, Synthesis of *trans*-Cycloalkenes via Enantioselective Cyclopropanation and Skeletal Rearrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15905.

【研究期間と研究経費】

平成 27 年度-31 年度 154,600 千円

【ホームページ等】

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/murakami-lab/index.html>