

複雑化合物の誘導体合成を可能にする、ルイス酸性のない 一電子酸化剤を用いた反応開発

代表研究者 諸藤 達也
学習院大学 理学部化学科 助教

共同研究者 狩野 直和
学習院大学 理学部化学科 教授

研究要旨

様々な官能基を有する複雑化合物の特定に官能基を変換できる有機反応は、医薬や天然物の種々の誘導体合成を可能にし、新たな医薬を見出す際に有用である。この用途について一電子酸化反応を考えた場合、一電子酸化反応は、炭素-水素結合の変換やカルボン酸の脱炭酸による置換反応など多様な分子変換ができるため、医薬や天然物の誘導体へ応用できれば創薬において強力なツールになりえる。しかし一般的に強力な一電子酸化剤はルイス酸性を有しており、配位性の官能基で失活してしまう。そのため一般的な一電子酸化剤を用いた反応の官能基許容性はしばしば狭くなり、複雑化合物の誘導体合成に用いられたことはほとんどなかった。

本研究者は、配位性の官能基と相互作用しないようにルイス酸サイトを二座配位子で覆った一電子酸化剤を用いれば、系中に配位性の官能基が存在しても失活せず、官能基許容性の広い一電子酸化反応を開発できると発想した。このような反応が実現できれば、複雑化合物の誘導体合成が一電子酸化反応で可能になり、創薬への応用が提案できる。

具体的成果としては、さまざまな二座配位子を有する鉄(III)錯体を合成し、窒素系の二座配位子を持つ鉄錯体が様々な官能基が系中に存在しても失活しない錯体であることを見出した。この錯体を用いて新しい有機分子変換の開発を試みた。その結果有機ケイ素化合物の脱ケイ素アミノ化反応を見出すことができた。またピリジン存在下、芳香族化合物を鉄錯体で酸化することにより、N-アリアルピリジウム塩が生成し、さらにピロリジンで処理することで芳香族アミンが得られることを明らかにした(図 2)。本反応は様々な官能基が存在しても反応が円滑に進むことを明らかにした。さらに、上述のアミノ化反応は鉄錯体を化学量論量必要とし、廃棄物の多いプロセスにならざるを得ないが、Ru 錯体を用いることで、光触媒反応に展開できることを明らかにした。