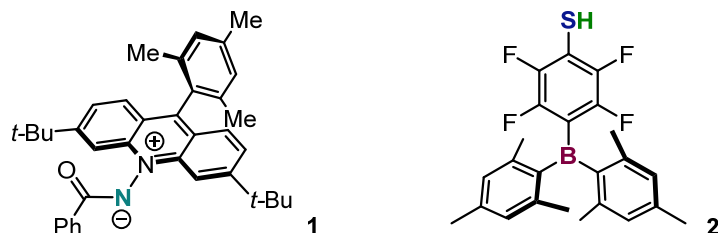


A3-03 光ラジカル触媒の創製

大井貴史 (名大 ITbM・名大院工)

望みの分子を組み立てる上で、カチオン及びアニオンは最も基本的な活性種であり、結合形成に欠かせない。この認識に立って我々は、有機イオンに適切な形を与えて対イオンの反応を制御するという戦略で分子性の触媒を設計し、機能を引き出してきた。¹⁾この過程で、触媒のデザインと適切な構造修飾によって主に酸・塩基触媒としてのユニークな機能を引き出すことができ、各々の分子構造に根差した反応性や選択性の発現を理解できるという手応えを得たが、同時に、こうした酸・塩基触媒作用の限界にも直面してきた。例えば、アニオン種の発生は塩基触媒の酸解離定数、言い換えれば反応基質の構造に完全に規定されている。この本質的な問題を踏まえて我々は、有機イオン触媒の研究で得られた知見を活かし、ラジカルを活性種とする結合形成反応を触媒的に制御できないかと考えてきた。ラジカル反応は基質の官能基の影響を受けにくく、イオン反応では困難な分子変換を実現するための強力なツールであり、有機合成における結合形成の在り方を転換するポテンシャルを持つ。しかし、この特徴を最大限に活用するためには、反応の経路や立体化学を高度に制御するための確かな方法論が求められることになる。我々は、可視光増感剤を触媒とする一電子酸化・還元プロセスと有機イオンの触媒作用を協働させることができないかというシンプルな発想に基づくアプローチでこの課題と向き合い、その有効性を実証してきた。²⁾同時に、可視光のエネルギーを利用して働く触媒の構造と機能の多様性が乏しいという問題意識から、複数の機能を併せもつ新たな光触媒、具体的には双性イオン型アクリジニウムアミデート (**1**) 及び *p*-ジアリールポリルハロチオフェノール (**2**) の創製と応用にも取り組んできている。^{3,4)}本講演では、一連の研究展開における最近の成果を、特に後者の試みにフォーカスして紹介したい。



- 1) a) D. Uraguchi, F. Ueoka, N. Tanaka, T. Kizu, W. Takahashi, T. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11456. b) K. Ohmatsu, Y. Morita, M. Kiyokawa, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11218.
- 2) a) D. Uraguchi, N. Kinoshita, T. Kizu, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13768. b) D. Uraguchi, Y. Kimura, F. Ueoka, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19462.
- 3) L.-M. Entgelmeier, S. Mori, S. Sendo, R. Yamaguchi, R. Suzuki, T. Yanai, O. García Mancheño, K. Ohmatsu, T. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202404890.
- 4) T. Kikura, Y. Taura, Y. Aramaki, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, DOI: 10.1021/jacs.4c06122.

PROFILE

大井 貴史 (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所・大学院工学研究科 教授)

1989年 名古屋大学工学部卒業, 1994年 名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程修了 博士(工学), 1994年 米国MIT 博士研究員, 1995年6月 北海道大学 助手, 1998年6月 北海道大学 講師, 2001年1月 京都大学 助教授, 2006年5月 名古屋大学 教授, 2013年4月 名古屋大学 ITbM 教授、②有機合成化学・触媒化学、③2010年 日本学術振興会賞, 2011年 日本 IBM 科学賞, 2013年 井上學術賞, 2014年 Fellow of the Royal Society of Chemistry (FRSC), 2017年 第一三共・創薬有機化学賞, 2020年 日本化学会賞、⑤アメリカ化学会 ACS Catalysis 誌 Associate Editor