

研究区分	教員特別研究推進 独創・先進的研究
------	-------------------

研究テーマ	光励起性還元剤の探索と有用分子変換反応への応用				
研究組織	代表者	所属・職名	薬学部・教授	氏名	濱島 義隆
	研究分担者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	江上 寛通
		所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二
		所属・職名	東京大学薬学部・准教授	氏名	滝田 良
		所属・職名	University of Regensburg, Assistant Professor	氏名	Joshua Barham
	発表者	所属・職名	薬学部・教授	氏名	濱島 義隆

講演題目	チオウレアの光励起性還元触媒作用の発見と Giese 反応への応用
研究の目的、成果及び今後の展望	<p>近年、光エネルギーを駆動力とする環境調和型反応の開発が大きな注目を集め、光レドックス触媒を用いる様々な分子変換反応が開発されている。これまでのところ、高価な遷移金属錯体を光レドックス触媒とする方法がほとんどであるが、触媒量とはいえ、より安価な光触媒への代替が望ましい。我々は、構造修飾により酸化還元電位をチューニングしやすい有機分子光触媒に注目した研究を行っている。最近、チオ安息香酸 (TBA) が光励起還元性水素引き抜き触媒として機能することを見出し、この現象を利用してアミンの Cα-H (ヘテロ) アリール化反応を新規に開発した。詳細なメカニズムは現在解析中であるが、チオカルボニル構造の寄与が考えられたため、本研究ではチオカルボニル構造を有する分子の光励起還元活性を探索した。</p> <p>種々検討した中で、チオウレア触媒、最終還元剤として3級アミン存在下、光照射するとアルデヒドの還元的二量化が高収率で進行する条件を見出した。年度計画に従ってチオウレア触媒の置換基効果を検討したところ、可視光領域で触媒活性を示すにはベンゾチアゾール環を有する触媒 (図) が有効であることが分かった。また、チオウレアのもう一方の置換基はアルキル基でも触媒活性に大きな影響を与えず、ジクロロメタンなどの低極性溶媒にも溶解した。さらにチオウレアの <i>N</i>-(モノ)メチル体を用いたところ反応が全く進行しなかったことから、水素結合による基質の活性化が重要であることが示唆された。今後、活性向上を目指しチオウレア以外のチオカルボニル化合物を詳細に検討する予定である。</p> <p>次に電子アクセプターとしてフタルイミドエステルを検討した。チオウレア触媒と3級アミン存在下、光照射するとフタルイミドエステルが還元され炭素ラジカル種を与えることが分かった。本反応系では通常発生しにくい第1級炭素ラジカルが生成し、アルケンに対し Giese 反応を起こす。通常の Giese 反応は電子不足アルケンが必要とするが、本反応はスチレン類に効率的に付加することが特徴である。以上の成果は、新たな有機分子光触媒の開拓とクリーンな医薬品合成の実現に貢献すると期待される。</p>
	<p>The reaction scheme shows the Giese reaction of an α,β-unsaturated ketone (4-methyl-3-penten-2-one) with a thiourea catalyst (10 mol%) in the presence of Pr_2NEt under 365 nm light, yielding a saturated ketone product in 72% yield. The thiourea catalyst structure is shown in a dashed box, labeled "thiourea cat.", and consists of a benzothiazole ring system with a cyclohexyl group attached to the nitrogen atom.</p>