

第 16 回 北陸銀行若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名	所属・職名	助成金額	
松本 晃	医薬保健研究域薬学系・助教	600,000 円	
研究課題名	炭素-水素結合の選択的な官能基化に基づくかご型キラル分子の創出		
研究の概要	〔研究開始当初の背景, 研究の目的, 研究の方法等について記入〕 かご型構造をもつ炭化水素であるアダマンタンは、医薬化学分野において広く利用されている重要な構造モチーフである。一方で、キラルなアダマンタンの鏡像異性体を作り分ける合成技術は未だ確立しておらず、キラル創薬資源としての可能性を探る調査も停滞している。本申請研究は、リンイリドと光触媒を組み合わせた独自の手法を活用し、炭素-水素結合の選択的な官能基化によるアダマンタンの精密修飾法を開発することで、従来法では合成困難な置換形式および立体化学をもつキラルアダマンタンの効率的な供給法を確立することを目的とした。		
研究の成果	〔成果の具体的内容, 意義, 重要性及び今後の展望等について記入〕 触媒量のリンイリドと光触媒を協働的に利用して基質の炭素-水素 (C-H) 結合を開裂する新たな光駆動型触媒システムを確立するため、触媒構造および反応条件の検討を行った。その結果、リンイリドの置換基上にフッ素原子を導入して電子的なチューニングを施した誘導体が高い活性を示し、多様な脂肪族化合物の C-H 結合を円滑に開裂する触媒として機能する事を見いだした。同触媒系をアダマンタンに適用し、C-H 結合のアルキル化反応を試みたところ、第 3 級炭素上で選択的にアルキル化が進行し、第 2 級炭素上では反応がほとんど進行しなかった。すなわち、本触媒系はアダマンタンの第 3 級炭素上の C-H 結合を位置選択的に開裂する事を見出し、本研究の目的を達成する上で有効な基盤技術となることを実証した。リンイリドの新たな反応性を明らかにした本研究成果は学術論文として現在投稿準備中である。 また、既存のモジュラー合成法をもとに多様なキラル構造を導入した光学活性リンイリドの合成を試みたところ、過去の不斉触媒反応で実績を挙げている様々なキラル構造をリンイリド部位の近傍へ簡便に導入でき、柔軟な構造修飾を行えるリンイリドの特徴を活かした触媒構造のライブラリー構築が可能である事を確認した。今後はこれらの知見を統合し、位置および立体選択的な C-H 官能基化によるキラルアダマンタンの不斉合成へ展開する予定である。		
研究成果発表状況	〔雑誌論文, 学会発表, 図書, 新聞掲載, 研究に関連して作成した Web ページ等について記入〕 〔学会発表〕 松本晃、「水素原子移動を担うカチオン性ラジカル種の創出と触媒的分子変換への応用」、日本化学会第 105 春季年会、2025 年 3 月 26 日 〔学会発表〕 新井勇人・小倉駿佑・松本晃・王超・平野圭一、「リンイリドを水素原子移動触媒として用いる α-シリルアルコールの α 位選択的 C-H アルキル化反応」、日本薬学会第 145 年会、2025 年 3 月 29 日		
経費の執行状況	費 目	事 項 (主な使用事項を記載)	執行額 (円) (費目毎総額を記入)
	物品費	HPLC 用キラルカラム、合成試薬	600,000 円
	旅費	該当なし	0 円
	人件費・謝金	該当なし	0 円
	その他	該当なし	0 円