



デザイン型ペルオキシドが可能にする「プラス」の酸素

工学研究科 応用化学専攻

教授 平野 康次

Researchmap <https://researchmap.jp/koji>

研究の概要

酸素は、我々の生活や生命活動に必須の生体元素であり、水をはじめとして酸素を含む化合物の合成は、基礎化学品から医薬品等の高付加価値化合物に至る極めて広範な分野において重要です。化学的な視点から酸素という元素を考えると、電気陰性度が大きいことが特徴です。そのため、負電荷を帯びた酸素アニオンは見慣れた化学種ですが、反対に正電荷を帯びた酸素カチオンは通常はありえない、極めて不安定な化学種です。我々は最近、この通常はありえない「プラス」の酸素を実現するデザイン型ペルオキシドの創成に成功し、その合成化学への応用を世界に先駆けて示しました。

研究の背景と結果

ペルオキシド（過酸化合物）とは、酸素-酸素結合を有する化学種の総称です。我々の実生活で最も馴染みがあるものとしては、消毒液（オキシドール）の主要な成分として使われている過酸化水素（HO-OH）があります。一方、産業の分野では、ポリマー等を合成する為のラジカル重合反応の開始剤として利用されています。酸素-酸素結合は一般に結合エネルギーが小さいため、熱や光等の外部刺激によって容易に均等開裂（ホモリシス）をおこし、対応する酸素ラジカル種を与えます（図1）。これまでに種々の重合反応に適した様々なペルオキシドが開発されてきています。ここで、酸素-酸素結合の開裂様式に着目すると、均等開裂（ホモリシス）に加えて、不均等開裂（ヘテロリシス）

も原理的には可能なことに気づきます。不均等開裂がおこれば、酸素ラジカルではなく、酸素アニオンと酸素カチオンが生じることになります。酸素は電気陰性度の大きい元素なので、負電荷を帯びた酸素アニオンは非常に見慣れた化学種です。対して、正電荷を帯びた酸素カチオンは極めて不安定な化学種と予想されるため、実際にそのような化学種をものづくりに利用しようという試みはほとんどありません。

我々は、この通常はありえない酸素カチオンに興味を持ち、研究を進めています。そして最近、ついにこの酸素カチオンと等価に働く「プラス」の酸素を生み出すことに成功しました。これが図2に示す、デザイン型ペルオキシドです。これと、適切な銅の触媒を組み合わせると、酸素カチオンとして振る舞い、アルケン分子に対して酸素官能基を導入することが可能です。また、通常酸素ラジカルの化学では不可能とされる、高い不斉誘導も実現できます。つまり、適切な光学活性銅錯体を触媒とすることで、光学活性エーテルの触媒的不斉合成が達成されました（図3）。

研究の意義と将来展望

従来の化学ではありえない「プラス」の酸素を実現したことから、極めて大きな学術的先端性があります。それに加え、生体必須元素でもある酸素を有機分子へ組み込む新たな手法を開発したことで、関連する創薬、製薬分野への大きな貢献が期待できます。今後は更なるデザインにより、より使いやすく、ユニークな選択性を示す「プラス」の酸素を提供することで、産業応用も視野に入れていきます。

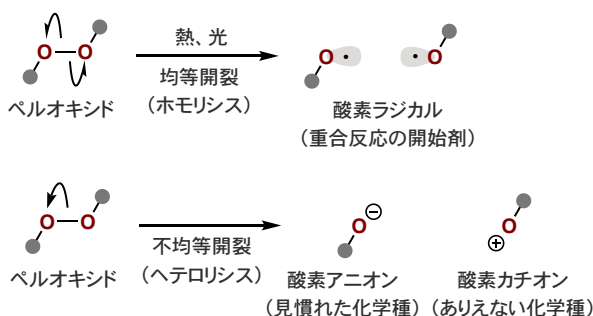


図1：ペルオキシドの酸素-酸素結合の開裂パターン

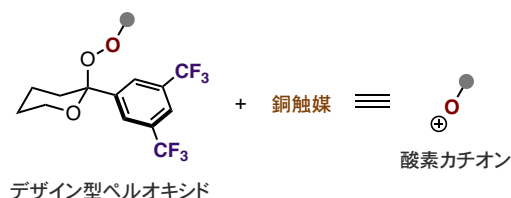


図2：酸素カチオン等価体としてのデザイン型ペルオキシド

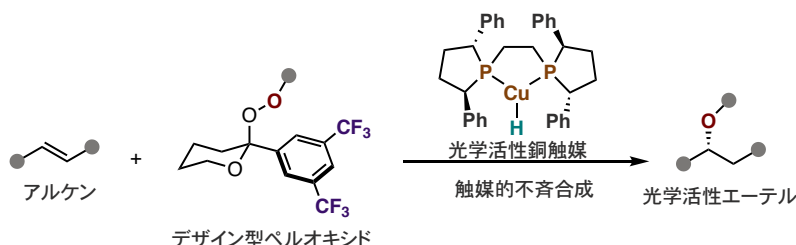


図3：銅触媒を用いたデザイン型ペルオキシドによるアルケンの立体選択的ヒドロアルコキシ化

特許

論文 Hirano, Koji et al. CuH-catalyzed regio- and stereoselective hydroalkoxylation of styrenes with acetal-based peroxides. ACS Catalysis. 2025, 15(10), 8353-8360. doi: 10.1021/acscatal.5c02202

参考URL <https://www-chem.eng.osaka-u.ac.jp/hirano-lab/index.html>

キーワード 有機合成化学、触媒、不斉合成、ペルオキシド、エーテル