

第4回 GSC 奨励賞

「酸化的カップリングにおける新規超原子価ヨウ素触媒法の開発」

立命館大学 土肥 寿文 氏

現代の合成化学では安全・簡便で環境にやさしく、地球に存在する資源をバランス良く活用した未来に残る手法の開発が求められている。なかでも酸化反応は、炭素-水素結合を直接、結合形成や官能基化に用いるといった点で魅力的な合成戦略であり、グリーンケミストリーの視点から本理念に合致している。

本領域の新しい合成法としてここ数年、芳香族化合物の炭素-水素結合を直接に酸化的カップリングさせる反応が実現し、注目を集めている。しかし、反応には希少なレアメタル触媒の使用が必要であり、多くの場合、反応性の高い同種芳香環の二量化が優先して起こり、過剰酸化も競合する等の問題がある。

土肥氏は環境調和型酸化反応の開発を目指して、低毒性かつ日本の資源としても豊富なヨウ素を、鉛や水銀、タリウム等の毒性の高い重金属酸化剤やレアメタル等の希少な金属触媒の代替として活用する合成手法の開発を精力的に行っている。単体ヨウ素に比べて反応性が多彩で、芳香環に関して優れた選択性を示す超原子価ヨウ素反応剤を用い、二量体を生じない世界発のメタル触媒フリーな酸化的カップリング法を2008年に報告した。本成功に続いていくつかの関連研究が報告されたが、超原子価ヨウ素反応剤の触媒化についての例はなく、その実現には高活性なヨウ素触媒の設計が不可欠であった。

本業績は、これまで未踏であったヨウ素触媒酸化的カップリングに関するもので、反応系中で高活性な超原子価ヨウ素種を効果的に発生する独自の触媒開発が鍵である。本法の成功には、ヨウ素触媒の高い活性の発現に加えて、過剰酸化を防ぐための原料-生成物間の優れた基質認識能が必要とされる。本目的に適う触媒活性種として、高い反応性と化学選択性を併せ持った新規架橋型超原子価ヨウ素種を同定した。これは、有機ヨウ素化合物が分子設計により、今後益々多くの酸化反応へと応用できる可能性を示す結果として、大変意義深い。

高活性ヨウ素種が示すこれらの反応性は金属元素と近く、炭素、窒素、酸素などの典型元素から成る通常の有機分子触媒とは大きく性質が異なる点で、魅力的である。日本は世界第2位のヨウ素産出国であり、ヨウ素は輸出可能な数少ない元素資源であることから、これを有効活用する合成化学の発展は産業的にも需要がある。本研究成果は、ヨウ素の合成的利用価値を飛躍的に高めると同時に、GSCの目的に適う環境調和型酸化反応の実現に資するものであり、GSC奨励賞に値すると認められる。