

東京大学大学院理学系研究科・准教授 イリエシュ ラウレアン氏
Laurean Ilies



(業績) 「鉄触媒を用いた炭素-水素結合活性化反応の開発」

現代有機合成化学における重要課題は、反応効率の向上と持続可能性の高い反応の開発である。炭素-水素結合の直接変換反応は原子効率が高く、工程数も少なくできるという特長をもつ効率の高い反応であるが、多くの場合、希少な金属の触媒を必要としていた。一方、鉄は地球上に豊富に存在し毒性のない理想的な金属の一つであるが、鉄の化学では多様なスピン状態と素早い系間交差があるため反応制御が難しく、有機鉄触媒化学の発展は立ち後れていた。イリエシュ氏は独自の触媒設計に基づく反応制御を鍵としてこの問題を解決し、鉄触媒を用いた炭素-水素結合直接変換反応において顕著な成果を挙げた。以下に業績の概要を示す。

1. 有機求電子反応剤を用いた $C(sp^2)-H$ 結合の $C-C$ 及び $C-N$ 結合への変換反応

アルコールを用いる芳香族化合物の直接アルキル化は Friedel-Crafts 反応として知られているが、カルボカチオンを経由するため様々な副反応がおり、有用性に乏しい。イリエシュ氏は、第一級または第二級アルコールのスルホン酸エステルと鉄触媒を用いると、芳香族カルボン酸アミドおよびアクリル酸アミド誘導体の直接アルキル化が行えることを見いだした。本反応はアミドの 8-アミノキノリンが配向基となり、その近傍で選択的に $C(sp^2)-H$ 結合切断が高収率で進行する。Pd などの希少金属では、同種の触媒反応は未だ実現されておらず、鉄触媒 $C-H$ 結合活性化が貴金属触媒以上の有用性を示すことを実証した成果である。

同様に、鉄触媒存在下クロロアミンまたはヒドロキシアミン誘導体を求電子的アミノ化剤として用いることにより、配向基オルト位の芳香族炭素-水素結合の触媒的切断を経るアニリン誘導体の温和な合成法の開発にも成功している。

2. 有機金属反応剤を用いた $C(sp^2)-H$ 及び $C(sp^3)-H$ 結合活性化と多環式芳香族化合物合成

同氏は、空気中で安定な有機ホウ素化合物にも着目し、ジエン、トリエン、スチレンなどこれまで Pd などの貴金属を用いる触媒反応では達成できなかった様々な不飽和共役化合物の新合成ルートを開拓した。本反応の鍵は、有機ホウ素化合物から鉄触媒へのトランスメタル化を触媒量の亜鉛(II)を用いて温和な条件で達成したことである。

さらに、同反応条件が $C(sp^3)-H$ 結合の活性化というより困難な課題に対しても有効であることを見いだした。すなわち、塩基として有機亜鉛または有機アルミニウム反応剤を、温和な酸化剤としてジクロロアルカンを用いると、アミノキノリンを有する様々なピバリン酸アミド誘導体のアリール化およびメチル化が円滑に進行した。

とくに、有機アルミニウム反応剤を用いると、アミドおよびアニリドのメチル化反応が 6500 回という極めて高い触媒回転数で進行する。クロスカップリングとは異なり、 $C-H$ 結合活性化反応でこのような高い触媒回転数を示す例はほとんどない。

同氏は研究を、 $C-H$ 結合活性化にとどまらず、有機鉄や鉄ヒドリド活性種のアセチレンへの付加を利用した合成反応へも展開しており、アセチレンの立体選択的ヒドロマグネシウム化によるビニルグリニャール反応剤の生成、ジインの立体および位置選択的カルボメタル化反応、フェナントレンおよびナフタレン誘導体の合成なども報告している。

3. 有機鉄触媒反応の機構研究

同氏は、炭素-水素結合活性化に関わる鉄活性種や中間体の価数・電子状態を解明するため、実験による研究だけでなく共同での理論研究も行った。その結果、上で述べた反応の多くが、有機鉄(III)活性種による $C-H$ 結合活性化を経て進むこと、触媒サイクル後半において鉄(I)中間体から配位子への1電子移動による低原子価鉄の安定化が円滑な触媒回転に寄与することを提唱した。

以上のようにイリエシュ氏は、有機鉄種の特異な反応性を利用した触媒反応の開発を通して、豊富であるが有用性に乏しかった資源としての鉄が、貴金属と同等またはそれ以上の効率と選択性を有する触媒となることを明らかにした。本研究により得られた成果は、学術的に興味深いだけでなく、今後直面する資源枯渇問題の解決にも貢献するものである。従って同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

「略歴」平成 21 年 東京大学大学院理学系研究科博士 後期課程修了

現在 東京大学大学院理学系研究科 准教授