

大阪府立大学大学院理学系研究科・教授 柳 日馨氏
Ilhyong Ryu



(業績)「ラジカル活性種の反応特性を基盤とする多成分系連結反応の開発」

柳日馨氏は一般にその制御が困難と考えられてきたラジカル活性種が特異な反応特性をもつことに着目して、これを積極的に活用する炭素-炭素結合形成反応の開発に取り組んで来た。多成分連結手法開発に展開したその成果は、ラジカル反応による合成化学の発展に大きく貢献した。以下に氏の代表的な研究業績を述べる。

1. ラジカルカルボニル化反応による基幹カルボニル化合物の合成法

一酸化炭素は石炭と水から合成できるため、潜在的に豊富な炭素源といえる。一酸化炭素を用いるアルデヒド、ケトン、エステルなどのカルボニル化合物の合成においては、遷移金属種による触媒的カルボニル化手法が主に追求されてきた。これに対してラジカル種によるカルボニル化は長きにわたり非効率で困難とされてきた。しかし同氏は過去の非効率例が反応系の設計上の問題であるとして、これを研究課題として取り上げ、アルデヒド、ケトン、エステル、アミドなど基幹カルボニル化合物の合成法の開発に次々と成功した。また併せて速度論的研究を行い、一級アルキルラジカルの一酸化炭素への付加速度が十分に速いものであることを示した。このように同氏の研究は、ラジカルカルボニル化法の確立とその分野の発展を先導してきた。さらに氏は原子移動型ラジカルカルボニル化反応系に遷移金属触媒種を介在させることで、反応が大きく促進される事を見出し、その反応機構を解明し数々の多成分連結反応に応用することにも成功した。

2. 極性支配型ラジカル反応

炭素ラジカル種の一酸化炭素への付加により発生するアシルラジカル種は σ ラジカルであり、その求核的な反応挙動については以前より知られていた。一方、同氏はアシルラジカル種がイミン結合に対して求電子性を示すことを初めて明らかにするとともに、これを基盤とした一連のラクタム環形成反応を開発した。さらにアミジン類をアシルラジカル種の受容体とすることで三成分系分子間反応によるラクタム環形成反応の開発に成功した。またアミンによるアシルラジカル種の分子間捕捉反応にも成功し、ラクタム環合成に加え、末端アルキン-CO-アミンからのアクリルアミド合成へと研究を発展させた。さらに光励起させたポリオキシタングステート種の水素引き抜き能力を活用し、C-Hカルボニル化による非対称ケトンの合成にも成功した。また水素引き抜き段階における遷移状態が極性効果に影響を受けることを洞察し、シクロペンタノンの β 位選択的なC-H/C-C変換反応を実現させた。

3. 臭素ラジカル種の付加反応特性を活用する多置換ジエン類の合成法

古典的ラジカル種である臭素ラジカルは、炭素-炭素不飽和結合へ可逆的に付加を起こすことが古くから知られてきた。容易に入手あるいは調製可能な臭化アリルを用い、ラジカル反応条件下においてアルケン、アルキン、アレン、アルキリデンシクロプロパンなどの不飽和結合へのプロモアリル化反応に取り組んだ結果、1,4-,1,5-,1,6-ジエンなど各種置換ジエン類の合成法の開発に成功した。またアレン、電子不足アルケン、臭化アリルの三成分系反応による1,7-ジエンの合成や、アルキリデンシクロプロパン、CO、臭化アリルの三成分系反応による1,7-ジエン-4-オンの合成にも成功した。これらの生成物はいずれも臭化ビニルユニットを有することから、さらなる官能基化が可能である。

4. ボロヒドリド種によるラジカル反応

毒性が憂慮される $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ に置き換わる還元型のラジカルメディエーターとして $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$ や $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_3\text{CN}$ などのボロヒドリド種の水素供与能力に着目し、これらを用いるラジカル連鎖反応系を創出した。とりわけホルムアルデヒドを用いるラジカル反応に適用し、有機ハロゲン化合物のヒドロキシメチル化に初めて成功した成果は特筆に値する。

以上のように柳日馨氏は、ラジカルカルボニル化法の分野を新たに開拓した。さらに、従来の連続的なラジカル反応がアルケンやアルキンといった C_2 合成素子を中心としていたのに対し、一酸化炭素やホルムアルデヒドなどの C_1 合成素子を組み合わせた多成分連結反応を数多く開発した。また極性遷移状態の制御による位置選択的ラジカル反応を見出すとともに、容易に調達可能な原料を用いたジエン類の合成にも優れた研究成果を創出した。これらの顕著な研究業績は、ラジカル反応を基盤とする有機合成化学を拓いたものといえる。よって、同氏の業績は有機合成化学協会賞に値するものと認められる。

[略歴]

昭和 53 年 大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在 大阪府立大学大学院理学系研究科 教授