

東ソー・環境エネルギー賞

藤原 哲晶氏 (京都大学大学院工学研究科・教授)

Tetsuaki Fujihara



(業績)「環境調和に立脚した二酸化炭素を炭素源とする触媒的有機合成反応の開発」

Development of Environmentally-Friendly Organic Transformations Using Carbon Dioxide

地球温暖化の一因とされる温室効果ガスの1つである二酸化炭素(CO₂)を有用な有機資源へと再生する物質変換法の開発は、今後の人類社会の発展に大きく寄与する重要な研究課題である。環境調和型有機合成化学の視点から、CO₂を化学原料とする有機合成反応を効率的な触媒プロセスとして確立することができれば、カルボン酸類の新たな合成法として有用であるだけでなく、炭素循環社会実現のための重要な礎となる。藤原氏は、CO₂を炭素-炭素結合形成を介して有機化合物に触媒的に固定化する手法に主眼を置き、稀少な貴金属系ではなく資源的に豊富でかつ安価な第一遷移系列金属の錯体を触媒とすることに注力して研究を進め顕著な研究成果をあげた。以下に同氏の研究業績の概要を示す。

1. 銅触媒を用いる不飽和炭化水素のカルボキシル化反応の開発

CO₂を用いる不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応は、炭素-炭素多重結合を起点とする重要な反応の1つである。同氏は、ヒドリド銅錯体を触媒とし取り扱いの容易なヒドロシランを還元剤として用いることにより、アルキンのヒドロカルボキシル化反応を実現した。本反応では様々なアルキンから対応する多置換アクリル酸誘導体が良好な収率で得られる。銅錯体を活用する反応の展開として、同氏は不飽和炭化水素にヘテロ原子とカルボキシ基を同時導入する反応に着目し、銅-ケイ素結合をもつシリル銅錯体の不飽和炭化水素に対する付加を利用したシラカルボキシル化反応を達成した。アルキンのシラカルボキシル化反応では、ケイ素原子を含む環状エステルであるシララクトンが良好な収率で得られる。また、累積した二重結合をもつ1,2-ジエンを基質とするシラカルボキシル化反応においては、適切な配位子を用いることにより1つの基質から異なる2つの生成物がそれぞれ選択的に得られる Regiodivergent 反応をCO₂利用反応において達成した。

2. ニッケル触媒を用いる塩化アリールのカルボキシル化反応の開発

反応性は乏しいものの安価で入手容易である塩化アリール類のCO₂を用いたカルボキシル化反応は、安息香酸誘導体を得る反応として有用である。同氏は、ニッ

ケル錯体と取り扱いの容易なマンガン粉末を還元剤として用いることにより、塩化アリール類の触媒的カルボキシル化反応を達成した。この反応は、常温・常圧のCO₂雰囲気下という極めて穏和な条件で進行し、様々な塩化アリールから対応する安息香酸誘導体が効率よく得られる。有機マグネシウム試薬を経由するカルボキシル化反応では保持されないエステルなどの官能基をもつ塩化アリール類から、対応する安息香酸誘導体を得られる点は、合成化学的に大きな優位性がある。さらに同氏はニッケル錯体を用いた化学量論反応により、本反応が反応性の高い1価ニッケル錯体を経由することを明らかにし、カルボキシル化反応にとどまらずニッケル触媒による反応開発における新たな指針を示した。

3. コバルト触媒を用いるアルキンのカルボキシ亜鉛化反応の開発

有機亜鉛反応剤は現代の有機合成に必須の中間体であり、新しい合成手法の開発は重要な課題の1つである。同氏は、アルキンに対してCO₂由来のカルボキシ基と亜鉛を同時に導入するカルボキシ亜鉛化反応を開発した。この反応はコバルト触媒と亜鉛粉末を還元剤かつ反応剤として用いた際に効率よく進行し、β位に亜鉛が導入された多置換アクリル酸誘導体が効率よく得られる。反応系中で生成したカルボキシ亜鉛化生成物は有用な合成中間体であり、例えばヨウ素との反応によるヨウ素化やパラジウム触媒を用いた根岸カップリング反応によるアリール基の導入が可能であることを実証した。さらに、アルキンのカルボキシ亜鉛化反応系にアクリル酸エステルを添加すると、CO₂と亜鉛の取り込みを伴う四成分連結反応が進行することを見出した。

以上のように藤原氏は、第一遷移系列の遷移金属と適切な配位子の組み合わせによる反応性制御を実現し、活性種再生のための最適な還元剤または反応剤を利用することによりCO₂を用いる多様な触媒的カルボキシル化反応を達成し、環境・エネルギー分野に寄与する独創的かつ優れた研究成果を挙げている。よって、同氏の研究業績は、有機合成化学協会東ソー・環境エネルギー賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。