

國信 洋一郎氏 (九州大学先導物質化学研究所・教授)

Yoichiro Kuninobu



(業績)「非共有結合性相互作用を活用する位置選択的な炭素-水素結合変換反応の開発」

Development of Site-Selective C-H Transformations Using Noncovalent Interaction

炭素-水素(C-H)結合変換反応は、炭素-ハロゲン結合のような反応性の高い結合を変換する従来の有機合成反応に比べて効率がよく、従来の反応に置き換わる可能性を秘めている次世代型の反応として、世界中の数多くの研究者から注目され、盛んにその開発研究が行われている。これまでに様々なC-H結合変換反応が実現されてきたが、有機化合物には類似の反応性をもつC-H結合が多数存在するため、単一生成物を得るための位置選択性制御法の開発が重要な課題として残されている。國信氏は、触媒と基質間や基質と反応剤間、基質と添加剤間に働く非共有結合性相互作用を利用する独自の位置選択性制御法を創出し、位置選択的なC-H結合変換反応の開発に成功した。以下に業績の概要を述べる。

1. 触媒と基質間に働く非共有結合性相互作用による位置選択性制御法

同氏は、水素結合やLewis酸-塩基相互作用のような非共有結合性相互作用により、基質を認識・捕捉できる基質認識部位を有する配位子を独自に開発し、それらの配位子を有するイリジウム触媒を用いることで、従来困難だった芳香族化合物のメタ位やオルト位選択的なC-Hボリル化反応の開発に成功した(以下では、このような位置選択性制御法を「非共有結合法」と呼ぶ)。また、C(sp²)-H変換反応のみならず、アニリン誘導体のような有機化合物やアミノ酸やペプチド類のような生体関連有機化合物に含まれるC(sp³)-H変換反応における位置選択性の制御にも、「非共有結合法」を利用できることを示した。これらの反応では、アニオン性のデカタンゲステン酸塩光触媒と、カチオン性のアンモニウム基を有する基質との間に働く静電相互作用を利用することで、位置選択的なC(sp³)-H変換反応を実現している。「非共有結合法」は、触媒により位置選択性を制御(触媒制御)できる点で、基質により位置選択性を制御(基質制御)する「配向基法」などの従来の位置選択性制御法に比べて優位性がある。

2. 基質と反応剤間に働くLewis酸-塩基相互作用による位置選択性制御法

従来のC-H変換反応では、基質に含まれる配位性の官能基を「配向基」として利用し、「配向基」を触媒の金属中心に配位させることで、反応点であるC-H結合を触媒活性部位に近づけるとともに、C-H活性化後のメタ

ラサイクル中間体を安定化することで、その後の効率的なC-H変換反応を実現している。同氏は、ほとんど報告例のなかった芳香族化合物のオルト位選択的なC(sp²)-Hボリル化反応を実現するため、ボリル化剤がLewis酸性を有することに着目し、基質に含まれる官能基をLewis塩基とみなし、ボリル化剤とLewis塩基性官能基との間に働くLewis酸-塩基相互作用を利用することにより、オルト位選択的なC(sp²)-Hボリル化反応の開発に成功した。また、Lewis酸性を有するヒドロシランをシリル化剤として用いることで、同様の方法をオルト位選択的なC(sp²)-Hシリル化反応にも適用できることを明らかにした。

3. 基質と添加剤間に働く非共有結合性相互作用による位置選択性制御法

同氏は、C-Hボリル化で一般的に用いられるdtbpy配位子を有するイリジウム触媒を用いると、立体的に空いているインドール誘導体の芳香環部位(5位と6位)で反応が進行するのに対し、項目1で用いた触媒における触媒活性部位と基質認識部位を切り離れた触媒系を用いることで、立体的に混んでいるインドール誘導体に含まれるピロール環の2位で選択的にC-Hボリル化が進行することを見出した。また、位置選択性の制御が困難だった芳香族化合物のラジカル的なC(sp²)-Hトリフルオロメチル化反応において、環状のオリゴ糖であるシクロデキストリンにより基質を包接し、望みの反応部位以外での反応を立体的に阻害することで、トリフルオロメチルラジカル芳香族化合物へのラジカル付加反応が位置選択的に進行し、トリフルオロメチル化生成物が位置選択的に得られることを見出した。

以上のように、國信氏は、非共有結合性相互作用を利用する独自の位置選択性制御法を創出し、位置選択的なC-H結合変換反応の開発に成功した。同氏の触媒・反応デザインは独創的であり、それらの位置選択性制御法は世界中の複数の研究者によって触媒・反応開発に利用されており、当該研究分野の発展に大きく貢献した。また、これらの研究成果は国際的にも高く評価されている。よって、同氏の業績は、有機合成化学協会日産化学・有機合成新反応/手法賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。