

奨励賞

菅 拓也氏 (金沢大学理工研究域物質化学系・助教)



(業績)「低原子価チタンを用いた不活性 C-O 結合ホモリシスの実現と有機合成反応への応用」

アルコールは古くから有機合成化学において基盤的な役割を果たしている。例えば、ハロゲン置換などの適切な官能基変換を経ることにより、アルコールはカルボカチオン・カルバニオンなどの間接的な等価体として機能する。しかし、こうした官能基変換を省略し、アルコールの C-O 結合を直接切断して有機合成に利用する手法は少なく、特にホモリティックな結合切断によって炭素ラジカルを発生させることは極めて困難であった。菅氏は、低原子価チタンの酸素親和性と一電子還元力を利用することによって、脂肪族アルコールの C-O 結合を還元的に切断し、対応する炭素ラジカルを自在に発生させることに成功した。さらに、その有機合成反応への応用を展開し、様々な C-C 結合形成反応を実現した。以下にその概要を示す。

1. ベンジルアルコールの活性化

ベンジルアルコールの C-O 結合は、 π 軌道との相互作用により比較的小さい結合生成エンタルピーを有している。しかし、このような比較的「活性」な C-O 結合ですら、ホモリティックに切断して活性化することは困難であった。同氏は、極めて安価なチタン試薬であるテトラクロロチタン-2,4,6-トリジン錯体(または 2,6-ルチジン錯体)と還元剤であるマンガン粉末から発生させた低原子価チタンがこれらの C-O 結合を切断し、効率的に炭素ラジカルを発生させることを発見した。さらに、この反応条件に適切なカップリングパートナーや触媒を加えるだけで、様々なラジカル分子変換反応が横並びに実現した。例えば、電子不足アルケンを加えるとラジカル付加反応が、ハロアレーンやハロアルケンとニッケル触媒を加えるとラジカルクロスカップリング反応が効率的に進行した。これらの例は、アルコールを直接利用した実用的ラジカル C-C 結合形成反応の端緒として認知されている。

2. 「不活性」アルコールの活性化

エタノールに代表される多くのアルコールは、その C-O 結合が π 軌道やヘテロ原子との軌道相互作用をもたない「不活性」アルコールである。同氏は、低原子価チタンの化学を追究することによって、第一級から第三級までの「不活性」アルコールから対応する炭素ラジカルを

発生させることに成功した。具体的には、ジクロロチタンカテコラートと亜鉛粉末から発生させた低原子価チタンをこれらのアルコールに作用させることによって、目的の C-O 結合切断が効率的に進行することを見出した。この手法は種々の電子不足アルケンへの付加反応に利用できるほか、1,4-シクロヘキサジエンを水素源として併用することでスチレン誘導体へのラジカル付加にも利用できた。これらの報告は、第一級から第三級のすべての「不活性」アルコールを炭素ラジカル源として用いることが可能な分子変換の先駆的な例となった。

3. エーテル結合の活性化

エーテル結合もまた天然・人工を問わず様々な有機化合物に遍在する部分構造であるが、一般に化学的に不活性であり、官能基というよりはむしろ分子骨格の構成要素とみなされている。同氏は、低原子価チタンの化学を応用することによって、エーテルの C-O 結合をも切断し、炭素ラジカルを生じさせることに成功した。具体的には、カテコールの片方のヒドロキシ基のみにアルキル基が置換した「カテコールモノエーテル」に対して種々の低原子価チタンを作用させると、エーテルの C(sp³)-O 側の結合が切断され、対応する炭素ラジカルが効率的に生じることを明らかにした。

以上のように、菅氏は、低原子価チタンの性質を引き出すことによって、アルコールなどの C-O 結合を切断し、炭素ラジカルを発生させる手法を確立した。さらに、アルケンへの付加反応やラジカルクロスカップリングといった有機合成への展開を通じ、その有用性を示した。以上の研究成果は、高い展開可能性をもつ基礎的手法の確立という点において、さらに、アルコールを炭素ラジカル源の直接的な等価体として用いるというコンセプトを世界に先駆けて提唱し実現した点において、有機合成化学の基盤形成に深く寄与したものと評価できる。よって、同氏の業績を有機合成化学奨励賞に相応しいものと認め、ここに選定した。

【略歴】平成 27 年 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士後期課程修了

現在 金沢大学理工研究域物質化学系 助教