

名古屋大学大学院創薬科学研究科・講師 澁谷 正俊氏
Masatoshi Shibuya



(業績)「有機ニトロキシラジカルの酸化還元特性を利用した
効率的酸化システムの開発」

安全で環境調和性に優れた高効率・高選択的分子変換プロセスの開発は、現代の有機合成化学の最も重要な研究課題の1つと言える。澁谷正俊氏は、有機ニトロキシラジカル型酸化触媒を用いるアルコール酸化反応に着目し、そのような分子変換プロセスを実現する酸化触媒と酸化手法の開発に成功してきた。以下にその業績の概要を示す。

1. 高活性アザアダマンタン型ニトロキシラジカル
AZADO の開発

有機ニトロキシラジカル型酸化触媒である TEMPO を用いる酸化反応は、安全で工業プロセスへも適用可能な数少ない酸化手法として知られる有用な手法であるが、立体的に混み合った第2級アルコールの酸化に対しては効率性が極端に低下する。この問題を解決するため、同氏は、高活性アザアダマンタン型有機ニトロキシラジカル AZADO を開発した。通常、 α 位に水素原子を持つニトロキシラジカルは速やかな不均化反応を起こすために安定に存在することができないが、AZADO は α 位水素原子が Bredt 則によって安定である。これによって触媒活性部に広い反応場が確保され、立体的に混み合った第2級アルコールの酸化も速やかに進行する。また、第1級アルコールの酸化反応でも AZADO は、TEMPO に比べ高い触媒効率を示し触媒量を1桁以上軽減することができる。加えて、同氏は、AZADO オキソアンモニウム塩を用いる第1級アルコールからカルボン酸へのワンポット酸化反応を開発した。この反応は、既存の手法で問題となっていた二重結合や電子豊富な芳香環を持つ基質にも適用性を拡張することに成功している。

さらに、日産化学工業株式会社との共同研究によって AZADO の工業化にも取り組み、安価で大量入手可能なアダマンタンからわずか4工程の合成ルートの開発にも成功した。この合成法によってキログラムスケールでの製造が可能となり、AZADO の工業的利用の道を拓いた。

2. アルコール空気酸化反応の開発

アルコール酸化反応に於いては、空気中の分子状酸素を共酸化剤として水のみを排出する触媒的システムが最も理想的とされる。同氏は、フッ素原子を導入した

アザアダマンタン型ニトロキシラジカル 5-F-AZADO を触媒としたアルコール空気酸化反応の開発に成功した。本手法は、化学量論量の添加剤を必要としない真に触媒的と言える反応系で極めて効率的なアルコール空気酸化反応を実現している。同時に、5-F-AZADO のオキソアンモニウム硝酸塩 (5-F-AZADO⁺NO₃⁻) を用いた単一触媒のみでの空気酸化反応の開発にも成功した。

3. 高活性第1級アルコール選択的酸化触媒の開発

第1級アルコールと第2級アルコールが共存する基質での第1級アルコール選択的酸化反応は、高度に酸素官能基化された天然物等の合成に於いて、複数の水酸基の区別化法として重要な方法となっている。TEMPO 酸化は、その唯一の手法として知られてきたが、同氏は、第1級アルコール選択的酸化反応による合成戦略をより信頼性の高いものとする高活性触媒 DMN-AZADO の開発に成功した。本触媒は、TEMPO では効率の低いネオペンチル位などの混み合った第1級アルコールを持つジオールに対する選択的酸化反応も効率的に進行させる。

4. 1,2-ジオールの選択的酸化反応の開発

さらに同氏は、有機ニトロキシラジカル触媒による末端 1,2-ジオールに対する選択的酸化反応の開発を目的として、一炭素減炭されたカルボン酸への酸化的開裂反応と、酸化的開裂を伴わない α -ヒドロキシカルボン酸への化学選択的酸化反応の開発に成功した。

以上のように澁谷氏は、高活性有機ニトロキシラジカル型酸化触媒 AZADO 触媒の開発に成功すると共に、効率性と選択性に優れた様々なアルコール酸化システムの開発に成功してきた。これらは、アカデミアの有機合成の有用な手法となると共に、これまで手法の限られていた工業プロセスでのアルコール酸化反応に強力な手法を提供するものである。これらの研究業績は国内外から高い評価を受けており、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 14 年 東北大学薬学部卒業

平成 21 年 博士(薬学)東北大学

現在 名古屋大学大学院創薬科学研究科 講師