

松野環境科学賞授賞理由

専攻：環境物質科学専攻

受賞者：奥村 日向（オムラ ヒュウガ）氏

論文名：Chemoselective Preparation of Alkynes from Vicinal and Geminal Dibromoalkenes

著者名：Hyuga Okumura, Nurcahyo Iman Prakoso, Tatsuya Morozumi, Taiki Umezawa

掲載誌名、巻、ページ、掲載年：Organic Letters, 26, 9817-9821 (2024)

<授賞理由>

アルキン（炭素—炭素三重結合）は、有機化学において極めて基本的かつ汎用性の高い構造単位であり、医薬品、農薬、環境修復材料など多岐にわたる構成要素として利用されている。このため、アルキンを有する有機化合物の合成は、基礎から応用研究に至る広範な領域で求められている。しかし、これまで報告されてきた多くのアルキン合成法は、基質に含まれる官能基に対する許容性に乏しく、複数の官能基が共存するような複雑な分子への適用は容易ではなかった。特に大きな問題はカルボニル基存在下でのアルキン導入であり、従来法ではカルボニル基が副反応を引き起こすことが多かった。本研究では、このような困難を克服すべく、2000年代に開発された、マグネシウム由来のターボグリニア試薬に着目した。この試薬は、臭素化アルケンや芳香環を還元して炭素—マグネシウム結合を形成、次いで炭素—炭素結合形成に応用されてきた。このターボグリニア試薬の高い還元能を、近傍に存在する別の臭素原子の脱離反応へ応用することで、新たなアルキン合成反応の開発につながった。

本論文ではまず、1,2-ジブロモアルケンを出発原料とし、ターボグリニア試薬を用いたアルキン合成反応を開発した。従来の変換には、有機スズ化合物などの高毒性還元剤が使用され、安全性や環境負荷の観点から課題があった。最初の反応検討では、ターボグリニア試薬単独では十分な反応性が得られなかったが、詳細な検討の結果、入手容易な1,4-ジオキサンを溶媒に共存させることで、反応が完全に進行することを見出した。この反応条件は、複数の官能基を有する基質に対しても高い収率を与えた。一方、アルキンに臭素分子を作用させて1,2-ジブロモアルケンが得られる逆反応の関係性に着目した。これは、アルキンを1,2-ジブロモアルケンとして保護し、後に再生するユニークな発想であり、有機合成戦略に新たな選択肢を提供するものである。加えて本手法は、1,1-ジブロモアルケンを実アルキンに変換する既存のCorey-Fuchs反応への応用も可能であることを示した。従来、この反応には極めて反応性の高いブチルリチウムの使用が不可避であったが、エステルなどの官能基と競合反応を起こすため、応用に制限があった。これに対して、ターボグリニア試薬を用いることで、エステルを保持したまま高収率でアルキ

ンを得ることが可能となった。

このように、本論文の最大の意義は、従来の方法では達成できなかった基質許容性を拡張した優れたアルキン合成法を確立した点にある。特に、毒性の低いマグネシウム試薬を用い、簡便な操作で高選択的にアルキンを導入できる点は、環境負荷の軽減と合成の安全性向上にも大きく貢献している。本研究成果は学術的意義を備えるだけでなく、アルキンは基本的かつ多用途な構造単位であり、今後の医薬品開発、機能性材料の創製、環境対応型化学プロセスの構築といったさまざまな分野に波及効果をもたらすと期待される。

以上のことから、本論文は、松野環境科学賞を受けるにふさわしい論文であると判断された。