

平成25年 4月11日

財団法人富山第一銀行奨学財団

理事長 金岡 純二 殿

助成研究成果概要報告書

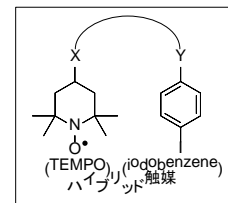
教育機関名 : 富山大学	助成金額 : 900 千円
研究代表者 : 矢倉隆之	所属 : 大学院医学薬学研究部 (薬学) 職位 : 教授
研究題目 : 富山製薬グリーン化を目指す有機ハイブリッド触媒の創製研究	

【研究概要】

近年、化学工業において、環境負荷の低減が求められている。特に医薬品は人体内で作用するので、他の工業製品に比べ、より厳しい管理が必要となる。それゆえ、医薬品原薬製造業にとってはグリーンケミストリーの発展、すなわち、有毒薬品を使わず、廃棄物の少ない基礎的な有機合成反応の開発とその工業化への応用が待ち望まれる。有機合成化学ではこれまで無機（金属）触媒およびその反応の開発が活発に行なわれてきた。しかし、経済性や廃棄の問題から、最近、金属触媒に代わる有機反応剤を触媒として用いる反応が注目されている。本研究課題は有機化合物の特性である構造修飾の容易さを生かし、一つの触媒に数種の機能を持たせてより効率的な触媒を創製するものである。

【成果要約】

我々はすでに、共に触媒として作用する有機ラジカル酸化剤である TEMPO と超原子価ヨウ素酸化剤を連結した新規な有機ハイブリッド触媒を設計、合成し、アルコール類の酸化反応に有効であることを明らかにした。本触媒を用いると、これまでその反応性の低さから用いることのできなかった過酢酸を共酸化剤として用いることができた。過酢酸は安価で大量入手が可能で、しかも酸化反応終了後は酢酸になるため、経済性、廃棄に問題がない。



本研究では、より活性の高いハイブリッド触媒の創製を検討した。TEMPO と超原子価ヨウ素酸化剤部位をつなぐリンカーならびにスペーサーを種々変更して、その触媒活性の評価を行なった。リンカーとして両触媒部の空間的距離を固定できるフタル酸や 4,4'-ビフェニルジカルボン酸、分子の配座の自由度を高くするコハク酸などの直鎖ジカルボン酸を用いた。また、リンカーと触媒部をエステル結合あるいはアミド結合で連結するスペーサーや、ヨードベンゼン部の電子状態を変化できるようにアシルオキシ基やアルキル基、アルコキシ基などを含むスペーサーを用いた触媒を合成した。その結果、ヨードベンゼン環上の置換基がアシルオキシ基となる場合は、リンカーとして自由度の高いコハク酸を持つ触媒が最も触媒活性が高かったが、アルコキシ基を持つ場合はフタル酸が最も良い結果を与えた。中でもリンカーとしてフタル酸を、スペーサーとしてエチレンジオキシ基を持つ触媒を用いると、もっとも短時間でアルコールの酸化が終了した。

(別添資料)

研究成果 発表状況	【雑誌論文, 学会発表, 図書, 新聞掲載, 研究に関連して作成した Web ページ, 産業財産権 (特許権等) の出願・取得状況について記入】 学会発表 野田成美, 大園綾香, 藤原朋也, 矢倉隆之: ヨードベンゼン-TEMPO ハイブリッド触媒創製におけるリンカーおよびスペーサーの影響について. 第 14 回ヨウ素学会シンポジウム, 2012, 9, 11, 千葉. 山田明広, 野田成美, 藤原朋也, 矢倉隆之: アルコール酸化触媒としての 2-ヨード安息香酸誘導体の設計と反応性の検討. 平成 24 年度有機合成化学北陸セミナー, 2012, 10, 7-8, 富山. 矢倉隆之: ヨードベンゼン-TEMPO ハイブリッド触媒を用いるアルコール類の酸化反応. 第 5 回有機触媒シンポジウム, 2012, 10, 26-27, 東京. (依頼講演) 野田成美, 山田明広, 大園綾香, 藤原朋也, 矢倉隆之: 触媒的超原子価ヨウ素酸化を基盤とするアルコール類の新規酸化反応の開発. 第 38 回反応と合成の進歩シンポジウム, 2012, 11, 5-6, 東京. Yakura T.: Development of novel catalysts for oxidation based on hypervalent iodine chemistry. First Japan-USA Organocatalytic Symposium, 2012, 12, 15-18, Honolulu, Hawaii, USA. (Invited lecture)		
経費の 執行状況	区分	執行額 (円)	備考
	物品費	662,310 円	
	旅 費	119,060 円	
	謝 金 (実験補助)	57,600 円	
	その他 (資料整理他)	61,030 円	
	合計	900,000 円	