

奨 励 賞

仙波 一彦氏 (京都大学大学院工学研究科・講師)

(業績)「遷移金属協働触媒による高効率クロスカップリング反応の開発」



遷移金属触媒による有機金属求核剤を利用するクロスカップリング反応は、汎用性の高い炭素-炭素結合形成手法であり、有用物質を合成するための基盤技術である。一般にクロスカップリング反応は、事前に調製した化学量論量の有機金属求核剤を必要とする。しかしながら、有機金属求核剤は、例えば Grignard 反応剤のように、反応性が高く、湿気や酸素に不安定なものも多いため、その事前調製は必ずしも容易ではない。仙波氏は、2種類の遷移金属触媒を協働的に利用する手法により、安定なアルケンやアルキンから触媒的に生成するアルキルまたはアルケニル金属求核剤を利用するクロスカップリング反応の開発に成功した。以下、その代表的な研究業績を述べる。

1. 還元的クロスカップリング反応(ヒドロアリール化反応)

アルケンのヒドロメタル化反応によって調製されるアルキル金属求核剤を用いるクロスカップリング反応は、有用なアルキル化反応である。一般に本反応は、1) アルケンのヒドロメタル化反応、2) クロスカップリング反応の2段階を必要とする。同氏は、パラジウム/銅ヒドリド協働触媒によるヒドロシランを還元剤とするアルケンと、ハロゲン化アリールの還元的クロスカップリング反応を開発した。本手法により、アルキル金属求核剤を事前調製することなく、1段階で、ハロゲン化アリールのアルキル化が可能になった。機構解析から、1) 銅ヒドリドとアルケンから触媒的に生じるアルキル銅(I)が求核剤として働くこと、2) アルキル銅(I)とアリールパラジウム(II)のトランスメタル化反応が、アルキル基の立体反転を伴いながら進行することを明らかにした。また、パラジウム/銅ヒドリド協働触媒系をアルキンに適用し、ハロゲン化アリールのアルケニル化反応を開発した。さらに、同反応において H_2 を還元剤とする、アルキンの水素化カップリング反応を実現した。本反応は、ステップおよび原子効率に優れた反応である。

2. ボリル基の導入を伴うクロスカップリング反応(アリールホウ素化反応)

有機ホウ素化合物は、そのボリル基を様々な官能基へと変換できるため、有用な合成中間体である。アルケンのカルボホウ素化反応は、有機基とボリル基を入手容易

なアルケンの二重結合へ一挙に導入できるため、アルキルホウ素化合物の有用な合成法である。同氏は、ボリル銅とアルケンから触媒的に生じる β -ボリルアルキル銅を利用する、パラジウム/ボリル銅協働触媒によるボリル基の導入を伴うアルケンとハロゲン化アリールのクロスカップリング反応を開発した。本反応により、入手容易な出発原料から1段階で、様々なアルキルホウ素化合物を合成できるようになった。さらに、アルケンに代えてアルキンを用いることで、多置換アルケニルホウ素化合物の高選択的な合成法の開発にも成功した。

3. 有機基の導入を伴うクロスカップリング反応(カルボアリル化反応)

アルケンの二重結合へ2つの異なる有機基を導入する反応は、複雑な炭素骨格を1段階で構築できるため有用である。同氏は、パラジウム/有機銅協働触媒による、有機基の導入を伴う電子不足アルケンとアリール炭酸エステルのクロスカップリング反応の開発に成功した。本協働触媒系により、従来法に比べて基質適用範囲が大きく拡大した。さらに、異なる2つのパラジウム触媒[パラジウム(0)錯体とパラダサイクル(II)錯体]を利用するユニークな協働触媒系により、パラジウム/有機銅触媒系では適用できなかったアルケンを用いる反応の開発に成功した。

以上のように仙波氏は、アルケンやアルキンから触媒的に生成するアルキルまたはアルケニル金属求核剤を利用する炭素-炭素結合形成クロスカップリング反応を開発した。一連の反応は、入手容易な出発原料から高選択的に1段階で、求電子剤をアルキル化またはアルケニル化できることから、有機合成化学的な価値が高い。また、2つの遷移金属触媒を協働的に利用するアプローチが、本反応の開発に有効であることを実証した。これら研究成果は、既存反応プロセスの効率化や様々な化合物の合成に大きなインパクトを与えることから、国内外から高い評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に相応しいものと認める。

[略歴] 平成 25 年 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士後期課程修了

現在 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 講師