

東京工業大学大学院理工学研究科 助教 鷹谷 絢氏

Jun Takaya



(業績)「高周期 14 族元素含有ピンサー型錯体の創製に基づく  
不飽和炭化水素の新分子変換反応の開発」

元素の特性を生かした新規配位子の設計に基づく高機能性金属錯体触媒の開発は、有用物質の効率的合成を目指す新規分子変換反応の開発において重要な鍵となる。鷹谷氏は、“高周期 14 族元素を含む歪んだピンサー型錯体”という独自の触媒設計に基づいて高機能性遷移金属錯体触媒を創製し、不飽和炭化水素の新しい分子変換反応を種々開発するとともに、その高周期 14 族元素配位子が持つ特異な触媒機能を明らかにした。以下にその業績の概要を示す。

1. PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とする単純不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応の開発

同氏はまず、ケイ素の配位子としての有用性に着目し、PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を独自に設計・開発した。これはケイ素配位子のトランス影響により高い求核性を持つとともに、歪んだピンサー型構造によりケイ素配位子が動的挙動を示す、新しい金属錯体である。同氏は、本錯体を触媒とすることでアレンのヒドロカルボキシル化反応を開発することに成功し、単純不飽和炭化水素と二酸化炭素との効率的 1:1 カップリングを実現した。本反応は、 $\alpha$ -4 級- $\beta$ , $\gamma$ -不飽和カルボン酸の位置・立体選択的合成法として極めて有用である。さらに同氏は、本反応がより入手容易な 1,3-ジエンへと適用可能であることを示し、その合成化学的有用性を飛躍的に向上させた。二酸化炭素を一炭素源とするカルボン酸誘導体合成法の開発は、不活性分子の分子変換という学術的観点からのみならず、省資源型の物質合成を指向する実用的合成反応開発の観点からも極めて重要であり、これらの成果は大変意義深い。また同氏は、ケイ素以外にゲルマニウムやスズを有するピンサー型パラジウム錯体も優れた求核的遷移金属触媒として機能することを明らかとし、高周期 14 族元素配位子の一般化と高機能化にも成功した。

2. アルケン類の脱水素ボリル化反応の開発

アルケンの脱水素ボリル化反応はアルケニルボロン酸エステル誘導体の直截的合成手法として有望であるが、従来法の多くは基質や生成物のヒドロホウ素化や水素化反応が併発するといった問題があった。同氏は、PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とすることで、副反応を併発しない新しい脱水素ボリル化反応を開発することに成

功し、モノー、またはジボリルアルケン誘導体の効率的かつ選択的合成法を初めて確立した。さらに同氏は、本反応を共役ジエン類の反応へと展開し、ジエニルボロン酸エステル誘導体の効率的合成にも成功した。一連の成果は、アルケン類の直接官能基化のための新手法を提供するものであり、その有用性は極めて高い。

3. ケイ素配位子の動的挙動に基づく新しい結合活性化・結合形成機構の解明

同氏は、錯体化学・計算化学的手法を駆使して反応機構の解明に取り組み、鍵中間体であるヒドリド錯体の等価体として、ケイ素-水素結合が単核 0 価パラジウムに配位した  $\eta^2$ -(Si-H)Pd(0)錯体の合成と構造解析に初めて成功した。また、この錯体を触媒とするアレンのヒドロメタル化反応を通して、ケイ素-水素結合や  $sp^3$  炭素-ケイ素結合の酸化的付加と還元的脱離が可逆に容易に進行することを示し、ケイ素配位子の動的挙動の存在を明らかとした。さらにジボロンとの反応では、この動的挙動に基づき 2 通りの可逆な  $\sigma$ -結合メタセシスが進行するという、新しいホウ素-パラジウム結合形成機構を見出した。一連の成果は、ケイ素配位子の動的挙動に基づく新しい結合活性化機構を解明し、触媒反応開発におけるその有用性を実証したものとして大きな意義を持つ。

以上のように鷹谷氏は、高周期 14 族元素含有ピンサー型錯体の創製に基づく反応開発を広く展開し、不飽和炭化水素の新しい分子変換反応を実現するとともに、高周期 14 族元素配位子が持つ特異な触媒機能を解明することで、これを新しい触媒設計として確立した。これらの研究成果は極めて独創的であり、有機合成化学の発展に大きく貢献した。よって同氏の業績は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 16 年 3 月 東京工業大学大学院理工学研究科  
博士後期課程修了

現在 東京工業大学大学院理工学研究科 助教