

広島大学大学院工学研究科・助教 米山 公啓氏

Kimihiko Komeyama



### (業績)「ユビキタス金属触媒を利用した化学変換反応の開発」

「ルイス酸触媒による官能基の活性化」および「遷移金属触媒による有機ハロゲン化物の還元」は、有機金属触媒反応における最も重要な基本プロセスの1つである。米山公啓氏は、これらの化学変換プロセスのなかに、環境調和性と経済性、新概念を取り込むため、ユビキタス金属である鉄やビスマス触媒の「 $\sigma, \pi$ -ルイス酸性」およびコバルトやニッケル触媒が潜在的に保有する「還元能」を巧みに利用した斬新な有機合成反応を達成してきた。以下に、代表的な業績の概要について示す。

#### 1. 鉄およびビスマス触媒の $\sigma, \pi$ -ルイス酸性を利用した炭素-炭素多重結合の官能基化反応

炭素-炭素多重結合の官能基化は、多彩な炭素骨格の構築やタンデム反応への展開が期待できる汎用性に優れた化学変換法である。しかし、本研究領域において、ユビキタス金属触媒による反応開発は未開拓分野が数多く残されていた。同氏は、HSAB 則に基づき、入手容易な鉄やビスマス錯体がハードなヘテロ原子とソフトな炭素-炭素多重結合部位に同時に配位することで、2種の反応サイトを近接させる「 $\sigma, \pi$ -ルイス酸性」を示すという作業仮説を立てた。この仮説に基づき、分子内ヒドロアミノ化反応において、鉄錯体の高い触媒活性を世界に先駆けて報告している。さらに同氏は、 $\sigma, \pi$ -ルイス酸触媒作用が、ヒドロアルコキシ化反応やヒドロオキシカルボニル化反応にも利用できることを発見し、環状エーテルやラクトン類の環境調和かつ効率的合成法の開発にも成功している。加えて同氏は、類似の触媒作用をビスマス錯体にも見出し、ヒドロキシ基を配位性脱離基として用いたエンイノール類のジアステレオ特異的な分子内アルキニルシクロプロパン化反応を開発し、天然物合成における有用な出発原料に成り得る 1-アルキニル-3-アザビシクロ[3.1.0]ヘキサン骨格の効率合成法の創製にも成功している。さらに同氏は、 $\sigma, \pi$ -ルイス酸錯体が2種類の異なる $\sigma$ -ルイス酸と $\pi$ -ルイス酸触媒反応を連続的に実行可能な触媒種であると推測し、タムデム型エン/ヒドロアミノ化反応による多置換含窒素環状化合物の短段階合成法の開発も達成している。

#### 2. コバルトおよびニッケル触媒の還元能を利用した有機ハロゲン化物の化学変換

有機ハロゲン化物の還元による有機金属反応剤の形成は、クロスカップリング反応やカルボメタル化反応につながる、遷移金属触媒反応における最も重要な素過程の1つである。同氏は、地球上に豊富に存在するコバルトやニッケルの持つ潜在的な「還元能」に着目し、有機ハロゲン化物からの1価有機遷移金属種の発生を利用した新しいユビキタス金属触媒反応の開発を計画した。この発想に基づき、コバルト触媒を用いたハロゲン化ベンジル類によるアルキンの還元的2官能基化反応を見出し、天然物である *meso*-セコイソラリシレジオール<sup>1</sup>の全合成、および形式的な[4+2]環化付加反応を経る芳香環の直線的伸張法にまで本手法を応用・展開させている。

一方で、有機コバルト種はクロム塩とのトランスメタル化反応により、求核性に優れた有機クロム種に変換されることが知られている。同氏は、有機コバルト種の発生とトランスメタル化反応を組み合わせることで、新しい多成分連結反応が実施可能であると予測した。その結果、芳香族ハロゲン化物とアレン、アルデヒドとの3成分連結反応およびアルキニル芳香族ハロゲン化物のカルボホウ素化反応の開発に成功している。また同氏は、有機ニッケル種の潜在的な求核性にも着目し、有機(擬)ハロゲン化物の還元を起点とするスズ求電子剤を利用した有機ハロゲン化物の触媒的スタニル化反応も達成している。

以上のように米山氏は、有機金属触媒に関するユニークな発想に基づき、ユビキタス金属触媒が潜在的に保有する「 $\sigma, \pi$ -ルイス酸性」と「還元能」を巧な反応設計により引きだし、既存の触媒系では達成できない様々な化学変換反応を達成してきた。これらの成果は、いずれもユビキタス金属触媒の新規な利用方法および価値を有機合成分野に提供するものであり、国内外から高い評価を受けている。したがって、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 18 年 広島大学大学院工学研究科 博士課程修了  
現在 広島大学大学院工学研究科・助教