

慶應義塾大学理工学部・専任講師 河内 卓彌氏  
Takuya Kochi



(業績)「革新的な物質活性化法を駆使した

### 新しい触媒的分子変換法の開発」

遷移金属触媒反応は通常困難な分子変換を高効率的に遂行することを可能とするため、現代有機合成には欠かせない方法論である。これらの反応では触媒中心上で起こる様々な素過程を巧妙に組み合わせることで、複雑な分子変換を実行可能とする。河内氏は革新的な物質活性化法を組み込み、遷移金属触媒反応の新しい様々な反応を実現した。

#### 1. 触媒のチェーンウォーキングを経るジエン類の革新的変換反応

アルキル金属種が  $\beta$ -ヒドリド脱離と再挿入を繰り返し、オレフィンの解離を起こさずに金属が炭素鎖上を移動する現象をチェーンウォーキングといい、特徴的な構造を有するポリオレフィンの合成に利用可能である。河内氏はオレフィン重合で用いられるパラジウム触媒上の嵩高い  $\alpha$ -ジイミン配位子の構造に着目し、重合に必要な嵩高さを取り除いたフェナントロリンパラジウム錯体を触媒とした。その結果、チェーンウォーキング機構による不活性な  $sp^3$  炭素-水素結合の切断を触媒的有機合成反応に組み込んだ様々な 1,n-ジエン類( $n = 7-14$ )の環化異性化反応の開発に成功した。一方、ヒドロシランと 1,n-ジエン類の反応では環化・ヒドロシリル化反応も達成した。

#### 2. 8-キノリノラトロジウム触媒による末端アルキンの活性化を用いた新規変換反応

電子豊富な遷移金属錯体上では、末端アルキンの  $sp$  炭素-水素結合の酸化的付加による求核的なアルキニル種の生成と、それに続く求電子的なビニリデン種への異性化が促進される。河内氏は電子供与性が高く強固なキレート環を形成する 8-キノリノラト配位子をもつロジウム錯体を用い、新規触媒反応を開発した。まず、高い求核性をもつアルキニル種を用いて、末端アルキンとアクリル酸エステルの[2+2]型付加による新規シクロブテン合成法を開発した。また、単純な末端アルキンへのマルコフニコフ則に従わないアルコールの付加による選択的なエノールエーテル合成や、室温という温和な条件でさえ、第二級アミンが反応するエナミン合成を達成した。さらにホスフィン部位を含む 8-キノリノラト配位子をもつロジウム錯体と末端アルキンの反応の際、架橋ビニリデン錯体の生成を観測した。

#### 3. 革新的な物質活性化法を駆使した遷移金属触媒による炭素-水素結合切断を経る官能基化反応

芳香族炭素-水素結合切断を経る触媒的官能基化はその原子効率の高さから魅力的である。河内氏はこれらの反応におけるカップリングパートナーの活性化法を工夫、これまで、官能基導入への利用が困難であった反応試剤を活用し、新たな炭素-水素結合の直接官能基化法を開拓した。

まず遷移金属触媒による炭素-水素結合切断と電解反応を組み合わせ、安価な塩酸や臭化水素酸、 $I_2$  をハロゲン源として利用した位置選択的な直接ハロゲン化反応を開発した。この反応では炭素-水素結合切断により生成する電子豊富な Pd(II)のキレート種に対して、電解酸化により生じた  $X^+$ 種( $X = Cl, Br, I$ )が作用するという遷移金属と電極による基質の二重活性化を経て進行すると想定した。この研究では、電流の“ON/OFF”で反応を制御できる、電解反応の特長をも相乗的に活用した。すなわち、高原子価パラジウム触媒で達成される炭素-水素結合のヨウ素化と、それに続く低原子価パラジウム触媒で達成されるアリールホウ素化合物とのカップリングを、ワンポットで連続して行うという、芳香環へアリール基を導入する方法を見出している。

さらに、炭素-水素結合切断を経る触媒的官能基化反応を広汎に展開している。酸塩化物を用いた芳香環の位置選択的なカルボニル基導入については、Ru(II)-Ru(IV)の触媒サイクルの利用により、副反応として従来避け得なかった脱カルボニルを効果的に抑制し、アミド、エステル、アシル基といった様々なカルボニル基の導入を可能とした。アルケニルエステルをアルケニル化反応においては、ヒドロメタル化と  $\beta$ -酸素脱離により、不活性な炭素-酸素結合であっても効率的に切断した上、反応性の低いアルケニルエーテルでも適用可能とした。

以上、河内氏は遷移金属触媒反応に革新的な物質活性化法を組み込むというアプローチにより、多様な反応を実現した。氏が開拓した反応や原理はいずれも合成化学上意義深く、有機合成化学の発展に大きく貢献した。従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 カリフォルニア大学バークレー校化学科大学院修了(Ph.D.)

現在 慶應義塾大学理工学部化学科 専任講師