

奨励賞

三浦 智也氏

(業績)「ロジウム及びニッケル触媒を用いた新しい炭素-炭素結合生成反応の開発」



遷移金属触媒を用いた炭素-炭素結合生成反応は、医薬品や機能性材料の発展に伴い複雑化した標的化合物を、穏和な条件下で選択的に合成するために、必要不可欠なものとなっている。三浦氏は、新しいコンセプトをもってロジウム及びニッケル触媒を駆使し、有用性の高い数々の炭素-炭素結合生成反応を見出した。以下にその業績の概要を示す。

1. 有機ロジウム種の付加反応を起点とする連続的な炭素-炭素結合生成反応の開発

ロジウム錯体と有機ボロン酸との金属交換により生成した有機ロジウム種は、不飽和有機化合物に付加して炭素-炭素結合を形成することが知られている。この付加反応により生じる中間体は、系中に存在する水によりただちに加水分解されてロジウム触媒を再生するため、連続的に複数の炭素-炭素結合を形成するカスケード反応への展開が困難であった。同氏は、無水条件下ではロジウム中間体の加水分解が起こらず、ロジウム錯体が β -酸素脱離で再生する新しい触媒サイクルを発見した。これにより、連続的な炭素-炭素結合生成による高選択的なカスケード反応を開発し、本反応が複雑な構造の分子を効率よく合成する有効な手法となることを示した。さらに、ロジウム錯体の β -酸素脱離が反応経路の選択や立体選択性の発現に寄与することを明らかにし、ロジウム触媒存在下でアルキニルオキシランにアリアルボロン酸を作用させると、アリアルロジウム種のアルキンへの付加が進行した後にシン選択的な β -酸素脱離が起こり、 α -アレノール誘導体が立体選択的に生成することを見出した。この反応は、銅など他の金属触媒を用いた場合とは逆の立体選択性を示すことを特徴とする。さらに本反応を鍵反応として用い、セスキテルペンであるポイヴィニアニンBの全合成を達成した。

また、天然有機化合物などに広くみられる中員環炭素骨格は、環歪みのため合成することが困難である場合が多いが、これに対しカスケード反応を含む連続的な反応系を考案し、効率的に中員環炭素骨格を構築する新しい手法を開発した。加えて、高い抗がん活性から注目されている、環外二重結合をもつオキシインドール類の立体選択的な合成に本カスケード反応を応用し、多様な類縁体合成を可能にする合成経路を確立した。さらに、有機

ロジウム種の官能基に対する反応性を詳細に調べ、有機ロジウム種はエステルよりもニトリルに対して高い反応性を示すことを明らかにした。この官能基選択性は、グリニャール反応剤等の有機典型金属化合物とは全く異なるものである。

2. トリアゾール類の窒素分子の脱離を起点とする炭素-炭素結合生成反応の開発

同氏は、安定で取り扱いが容易なトリアゾール類が、遷移金属触媒の存在下で窒素分子の脱離を伴い、様々な炭素-炭素結合生成反応に利用できることを明らかにした。例えば、ニッケル触媒存在下で*N*-スルホニルトリアゾールにアルキンを作用させると、窒素分子の脱離を伴う挿入反応が進行し、ピロールが得られることを見出した。また、アレンとの脱窒素挿入反応にも取り組み、高い位置選択性を特徴とするイソピロール合成を達成した。加えて、本手法を応用し、*N*-スルホニルトリアゾールを起点とする環拡大反応を開発した。

さらにニッケル触媒存在下、ベンゾトリアジノンが窒素分子の脱離を伴いアザニッケラサイクルに変換されることを明らかにし、続く不飽和有機化合物との挿入反応によりイソキノロン誘導体が得られることを見出した。特にアレンとの脱窒素挿入反応では、不斉反応へと展開することに成功した。また、本手法を医薬品として有用なベンゾスルタム誘導体の合成手段へと応用した。

一方、触媒的[2+2+2]環化付加反応は極めて高効率な環構造の構築手法であるが、イソシアナートやアレンなどを基質分子として用いた場合、化学選択性及び位置選択性を制御することが難しいとされていた。同氏は、新しい反応活性種の創出に基づいた環化反応の開発に取り組み、ニッケル触媒存在下でイソシアナート2分子とアレン1分子の不斉分子間[2+2+2]環化付加反応を初めて実現した。

以上、三浦氏は炭素-炭素結合の形成を含む、新しい触媒反応の開発に成功し、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15年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了

現在 京都大学大学院工学研究科 准教授