

東京大学大学院工学系研究科・准教授 岩崎 孝紀 氏

Takanori Iwasaki



(業績) 「不活性結合の切断を伴う触媒的炭素骨格構築手法」

有機合成の本質は、結合の切断と組み換えにある。よって、基質分子中の望みの位置で望みの化学結合のみを切断することが重要である。これを実現するために、有機化学者は化学結合の反応性に着目し、弱い結合を足掛かりに選択的な結合切断を達成してきた。一方で、従来、結合の切断が困難と考えられてきた強い化学結合の切断を伴う分子変換法が近年注目を集めている。岩崎氏は、有機分子中で最も強固とされる炭素-フッ素結合の切断反応を遷移金属触媒を用いることによって実現し、それを素過程として含むクロスおよびマルチカップリング反応を開発した。また、炭素-フッ素結合の切断過程に対する詳細な機構研究を行い、炭素-フッ素結合の切断手法を他の炭素-ヘテロ原子結合へと拡張し、それらの結合切断を伴う触媒的炭素骨格構築手法へと発展させた。以下に代表的な業績の概要を示す。

1. ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング

遷移金属触媒による sp^2 炭素どうしのクロスカップリングに比べ sp^3 炭素上でのクロスカップリングは、 sp^3 炭素-ハロゲン結合の遷移金属に対する酸化的付加が遅いため、難易度の高い反応とされてきた。岩崎氏は、 sp^3 炭素どうしの新たなクロスカップリング手法の開発に挑み、ハロゲン化アルキルとアルキルグリニャール試薬との反応に有効な後周期遷移金属触媒システムを多数開発することに成功した。また、これらを用いた脂質等の生理活性分子の合成や α -ミコール酸の形式全合成を達成した。

特筆すべきは、コバルト触媒が第三級アルキルグリニャール試薬を用いるクロスカップリングに優れた触媒活性を示し、第四級炭素を構築できることである。この触媒は、反応性の乏しい炭素-フッ素結合をも切断し、第四級炭素を効率よく構築できることを示した。炭素-フッ素結合が多く反応活性種に対して安定であることを利用し、合成終盤での炭素-フッ素結合の変換による第四級炭素を含む飽和炭素鎖構築手法を開発した。また、コバルト触媒とグリニャール試薬より生じるアート型錯体が炭素-フッ素結合切断過程の活性種であることを明らかにした。この知見をもとに、遷移金属アニオンと典型金属カチオンの組み合わせが不活性結合切断のための触媒設計指針として有効であると推察し、以下の触媒反応開発へと展開した。

2. フッ化アルキルによる共役ジエンのアルキル化を伴った多成分連結反応

アート型錯体による炭素-フッ素結合の効率的な活性化手法を共役ジエンのアルキル化反応へと応用した。通常、ハロゲン化アルキルによる共役ジエンのアルキル化反応がアルキルラジカルの末端炭素への付加によるアリールラジカルの生成を駆動力とすることとは対照的に、フッ化アルキルをアルキル化剤とすることにより、共役ジエンの内部炭素選択的なアルキル化反応を実現した。銅触媒を用いると、共役ジエンの還元的アルキル化反応が、ニッケル触媒を用いると、共役ジエンの二量化を伴ったアリーラルキル化反応が選択的に進行することを明らかにした。

3. エーテル類の炭素-酸素結合の切断を伴うクロスカップリング

アート型錯体の典型金属対カチオンによるフッ素の脱離機構が、他のルイス塩基性ヘテロ原子団を脱離基とするクロスカップリングへと応用できることを明らかにした。その例として、ロジウムおよび鉄触媒存在下、ビニルエーテル類とアリールグリニャール試薬とのエーテル結合の切断を伴ったクロスカップリングが室温程度の温和な反応条件下においても速やかに進行し、スチレン誘導体が得られることを見出した。さらに、想定触媒活性種であるジアリールロジウム(I)錯体の単離・構造決定に成功し、アート型錯体がエーテル結合切断過程の活性種であることを明確に示した。

以上のように、岩崎氏は種々の遷移金属錯体とグリニャール試薬より生じるアート型錯体の正負両方の金属中心の協働作用に着目し、高難度な結合切断を経る触媒的炭素骨格構築手法を多数創出した。これらの成果は、触媒作用機構の解明とともに実用性の高い新たな合成戦略を提供するものであり、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値するものと認められ、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成 21 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程 修了

平成 21 年大阪大学大学院工学研究科 助教
同講師を経て平成 30 年より現職