

令和2年度有機合成化学奨励賞

東京大学大学院総合文化研究科 講師 岩井 智弘 氏

Tomohiro Iwai

(業績) 「固体および分子の空間特性を活かした遷移金属錯体触媒の設計」



望みの化学反応の実現には、反応を行う「場」の制御が重要である。遷移金属錯体触媒では配位子がその役割を担い、例えば、高電子供与配位子や立体要求配位子の登場による当該分野の発展は近年目覚ましい。物質生産を革新する高性能触媒の創製には、これらに加えて新しいコンセプトに基づく配位子設計が必要である。岩井氏は、固体や分子の空間特性を活かした配位子を設計開発し、従来触媒では困難な化学反応を実現した。以下にその概要を述べる。

1. 固相多点担持法

錯体触媒の固相担持は、合成プロセスの効率化が期待される。しかし、担体や近接活性サイト同士との相互作用のために、活性が低下することが多い。岩井氏は、担体上に活性サイトを孤立させるアプローチから、高活性金属種の発生に有効な固相多点担持法を考案した。配位子母骨格に複数の固定化部位を組み込むシンプルな原理に基づき、触媒を簡便かつ大量に供給できる。

i) ポリスチレン担持

同氏は、ホスフィンユニットをポリスチレン架橋部位に配することで、高分子マトリクス内で活性サイト同士が接近しないポリスチレン架橋ホスフィンを開発した。トリス(*p*-スチリル)ホスフィンとスチレン類の共重合で合成した PS-TTP は、遷移金属と 1:1 錯形成し、モノ配位錯体を活性種とする Pd 触媒による塩化アリールのクロスカップリングや Ir 触媒による配向基誘引型 C(sp³)-H ホウ素化反応の配位子として機能した。対応する一点固定化配位子や可溶性配位子では低活性となることから、本法の有効性は明らかである。さらに、本法に基づき合成したポリスチレンモノリス固定化 Pd 触媒が、液液二相フロー法による塩化アリールの鈴木-宮浦カップリングでバッチ法よりも高い触媒回転数を示した。

次に同氏は、本触媒設計法をキレート配位子に展開し、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン骨格を有する PS-DPPBz が、元素戦略の観点からも重要な第一系列遷移金属触媒反応の優れた配位子となることを見出した。PS-DPPBz はモノキレート単核錯体を選択的に形成し、当該反応でしばしば問題となる配位子の過剰配位や多核化による触媒失活の抑制に有効である。第一級アルキルアミンによる塩化アリールのアミノ化、アルキルリチウムと塩化アリールとの村橋カップリング、アゾールとアリールエステルとの C-H/C-O カップリング、O-アリールカルバメートの脱炭

酸を経るアニリン合成の Ni 触媒反応や、Cu または Co 触媒によるアルケンのヒドロホウ素化反応で PS-DPPBz は顕著な配位子効果を示し、従来触媒よりも高い活性と広い基質適用性を達成した。また、Ir 触媒による水素移動型アルケン還元反応および含窒素複素環化合物の脱水素化反応にも PS-DPPBz が有効であることを見出した。

ii) シリカ担持

トリフェニルホスフィンの各芳香環パラ位三点でジシロキサン結合を介してシリカゲルに固定した Silica-TTP を開発した。リン原子孤立電子対の向きを表面から垂直方向に規定することで、活性サイトは担体の立体障害を受けることなく孤立する。そのため Silica-TTP はモノ配位特性を有し、Pd 触媒クロスカップリングや Ir 触媒 C(sp³)-H ホウ素化反応の配位子として機能した。

2. ナノ規制空間

炭素中員環化合物は生理活性天然物に見られる基本骨格であるが、環化に伴うエントロピー負荷や渡環相互作用のためにその合成は容易ではない。岩井氏は、嵩高い置換基を有する 3 つのアルキニル基からなる半中空ホスフィン-Au 触媒による環化促進効果を活用し、アルキン連結シリルエノールエーテルや 1,9-エンインの 8-*exo-dig* 型環化反応を達成した。深い規制空間を有する本触媒では、基質の折りたたみによる反応点近接効果が顕著に発現したと考えられる。

以上、岩井氏は、有機高分子やナノ規制空間を反応場とする触媒設計法が合成化学上有効であることを実証した。これら成果は高活性金属触媒の設計に新たな指針を与えるものであり、国内外から高い評価を得ている。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 23 年 京都大学大学院工学研究科
博士後期課程 修了
平成 23 年 北海道大学大学院理学研究院 助教
現在 東京大学大学院総合文化研究科 講師