

近藤 輝幸氏(京都大学学際融合教育研究推進センター)
Teruyuki Kondo 先端医工学研究ユニット・教授)



(業績)「高度触媒機能を有するルテニウム錯体の創製と新触媒反応への展開」

High Catalytic Performance of Ruthenium Complexes Enables Creation of New Reactions and Synthetic Methods

資源少国のわが国の国際競争力の源泉は、高い独自技術を基盤とする“ものづくり”である。特に、「有機資源の高度分子変換により、“新物質”、“新材料”を創製する」、加えて「副生成物を排出せず、“欲しいもの”だけを高い原子効率で合成する」ことは、21世紀の社会の持続的発展のために不可欠な科学技術である。これらの社会要請に応えるための有機合成化学を支える最も重要な手段の1つとして、新しい金属錯体触媒の創製とその高度触媒機能を利用する“新反応”および“新手法”の開発が挙げられる。近藤氏は、これまで一貫して、新しい低原子価ルテニウム錯体の創製とそれらの高度触媒機能の解明について、先駆的かつ独創的手法により詳細な研究を行い、現在、発展期を迎えている“ルテニウム錯体触媒の化学”の基礎を築いてきた。同氏の研究により、ルテニウム金属がd電子不足の前周期性を有し、窒素、酸素、硫黄等のヘテロ原子に対して高い親和性を示すこと、および2価で6配位をとるルテニウム錯体の反応場の制御は困難であるが、ルテニウムと配位子とのマッチングに成功した場合には、他の金属錯体触媒では達成不可能な新しい合成反応の開発が可能であることが実証された。同氏は最近、それらの研究成果をロジウム錯体触媒新反応の創出へと展開している。以下にその業績の概要を示す。

1. 触媒的炭素-炭素結合切断／炭素骨格再構築反応

近藤氏は、触媒的炭素-炭素結合生成反応を基盤とした従来の“繋ぎ”の有機合成反応を見直し、全く逆の発想に基づく触媒的炭素-炭素結合切断/炭素骨格再構築反応、すなわち“切って繋ぐ”という革新的有機合成手法の系統的開発に成功した。同氏は、まずβ-炭素脱離反応を鍵とする歪のないホモアリルアルコールの触媒的炭素-炭素結合切断反応の最初の例を見出し、さらにホモアリルアルコールからアルデヒドへのアリル基移動反応へと展開した。さらに、適度な環歪を利用した炭素-炭素結合切断/炭素骨格再構築反応としては、シクロブテンジオン類とアルケンとの高選択的脱モノカルボニル化カップリング反応によるシクロペンテン骨格構築法、および炭素-炭素結合切断反応とカルボニル化反応とを組み合わせたシクロプロペノン類の開環カルボニル化/二量化反応による新規機能性モノマー“ピラノピランジオン”誘導体の原子効率的な新合成法を開発した。

2. アルケンのオリゴメリゼーション：異種アルケンの共二量化および共三量化反応

これまで、反応性が似通った2種類、および3種類のアルケンを、位置および立体選択的に規則正しく結合させることは極めて困難であったが、同氏は、独自に開発した0価Ru(η^6 -1,3,5-cyclooctatriene)(η^2 -dimethyl fumarate)₂錯体触媒が、電子状態が少しずつ異なるN-ビニルアミド、アクリル酸エステル、エチレンという3種類のアルケンを識別し、数種類~数十種類の異性体の中から1種類のエナミド(共三量体)のみを選択的に与えることを世界で初めて明らかにした。さらに、本錯体が、スチレンの特異なhead-to-head二量化反応やスチレンとエチレンの鎖状共二量化反応に高い触媒活性を示すとともに、工業的に重要なエチレンの選択的三量化反応によるイソヘキセン合成にも有効な高度機能性触媒であることを明らかにした。

3. 反応性メタラサイクルを鍵中間体とするヘテロ環状化合物の原子効率的合成

同氏は、イソシアナートやケテンに代表されるヘテロクムレンとアルキンとが金属錯体触媒上で酸化的環化反応を起こし、反応性メタラサイクル中間体を生成することを利用し、ヘテロ環状化合物の原子効率に優れた新しい構築法の開発に成功した。例えば、Ru₃(CO)₁₂触媒を用い、イソシアナートとアルキンとの反応を常圧の一酸化炭素下で行うことにより、透明耐熱性樹脂やフィルム材料として有用な数多くのマレイミド誘導体のワンポット合成が可能となった。一方、同氏は、本手法をロジウム錯体触媒反応に展開し、ケテンのC=C結合およびC=O結合のロジウムへの配位を完全に制御したアルキンとの鎖状および環化カップリング反応の開発にも成功している。

以上のように近藤氏は、新しい概念に基づいた高度機能性ルテニウム錯体触媒の創製を基礎とし、数多くの“新反応”および“新手法”の開発に成功した。これらの新反応・新手法は、今後、医薬品、農薬、あるいは機能性材料の合成に必須の“新しいモノマー”の合成に大きく寄与すると考えられる。よって、同氏の業績は有機合成化学協会日産化学・有機合成新反応/手法賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。