

京都大学名誉教授、理化学研究所研究顧問 玉尾 皓平氏

Kohei Tamao



(業績)「元素科学を基盤とする有機合成反応の開発と応用」

玉尾皓平氏は、一貫して「元素科学」(元素の本質的特性に着目した新反応開発, 物質創製と新機能創出)を基盤とした新たな有機合成化学の分野を創成するとともに機能性有機元素化学をリードし, 国際的にも指導的役割を果たしてきた。同氏は二つの人名反応にその名を残していることから明らかなように, 独創的かつ汎用性の高い研究を追い求める独自の研究スタイルが広く評価されている。以下に特に顕著な業績を示す。

1. ニッケル・ホスフィン錯体触媒クロスカップリング反応

1972年に, ニッケル・ホスフィン錯体を触媒とする Grignard 反応剤と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応を見だし, 新しい炭素-炭素結合形成反応としてその手法を確立した。今日, この反応はしばしば, 「Kumada・Tamao・Corriu coupling」とよばれ, オリゴチオフェンなどのパイ電子系物質科学の分野では不可欠の手法として広く認知されるとともに, 置換スチレン類の工業的生産にも応用されている。同氏によって初めて提唱された触媒サイクルがプロトタイプとなり, その後, 各種パラジウム触媒クロスカップリング反応が開発されたことは周知のことである。この発見はこの遷移金属触媒クロスカップリング反応という新分野形成の礎として位置づけられるものである。

2. 有機ケイ素化合物の有機合成への応用

1970年代後半に, ケイ素が炭素と異なる最も顕著な特徴として, 五配位や六配位の高配位状態をとり易いことにいち早く注目し, 六配位有機ペンタフルオロシリカートの反応性の系統的な研究を基に, 「高配位化による典型元素シグマ結合の活性化」という概念を明示した。

この概念を基に, 1983年, 炭素-ケイ素結合の切断を伴う過酸化水素酸化によるアルコール合成反応を開発した。さらに, 炭素中心の立体配置保持を実証するとともに, 分子内ヒドロシリル化による位置および立体選択的な 1,3-ジオール合成や求核性ヒドロキシメチル化剤開発などで本酸化反応の有用性を示した。この発見は, ケイ素-炭素結合が酸化的切断を受けないという化学者の常識を覆すとともに, 有機ケイ素化合物の合成化学的有用性を飛躍的に高めた。この反応は発見直後から「Tamao oxidationあるいは Tamao・Fleming oxidation」とよばれ, シリル基を水酸基に変換し得る唯一の方法として, 有機合成化学の

分野, 特に天然物全合成への応用研究で広く利用されている。

3. 機能性有機元素化学分野の創成と新展開

1990年代初頭に, パイ共役電子系にケイ素やホウ素, リンなどを意図的に導入することによって新たな機能を引き出すとのコンセプトの下, 機能性有機元素化学分野を創成し, 多くの実例をもって, その分野を率いてきた。

まず, 2,5-ジアリールシロールの初めての一般的合成法の開発と有機 EL 発光素子の電子輸送剤としてのピリジルシロールの実用化, ケイ素やホウ素の配位状態変化に基づくフッ化物イオン蛍光センサーや変色センサーなどを実現した。さらに, Si=Si 二重結合を含む安定な機能性物質の実現を目指し, 革新的・汎用性立体保護基 Rind 基を開発した。それによって初めて, 芳香環と Si=Si 二重結合が共平面性を保った空気に安定な室温発光性パイ共役電子系分子, 4パイ電子系反芳香族系テトラシラシクロブタジエンのほか, 重いケトンであるゲルマノン, 水素架橋ジボランなどの合成に成功した。

以上述べたように同氏は, 有機金属化学, 有機元素化学において, 斬新な着想と深い洞察力により, 新領域の開拓の基礎となる数々の重要な発見を成し, 常に先導的役割を担ってきた。

これらの業績に対し, 同氏は, 日本化学会賞(1999), アメリカ化学会 F. S. Kipping 賞(2002), 東レ科学技術賞(2002), 朝日賞(2003), 紫綬褒章(2004), 日本学士院賞(2007), 文化功労者顕彰(2011)などを受けるほか, 有機合成化学協会関西支部副支部長, 日本化学会会長, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 誌編集委員長などを務め, 斯界の第一人者として活躍するとともに, 国際的にも重要な役割を果たしてきた。また, 「一家に1枚周期表」作成を主導するなど, 科学の社会普及活動にも多大の貢献を重ねてきた。以上により, 玉尾皓平氏の業績は本会特別賞にふさわしいものと認める。

[略歴]

昭和45年 京都大学大学院工学研究科博士課程退学
現在 京都大学名誉教授、理化学研究所研究顧問