

東京工業大学名誉教授 中井 武氏

Takeshi Nakai



(業績)「有機合成反応の立体化学制御と不斉合成への展開」

有機合成反応の立体化学制御は、精密化を指向する現代有機合成化学の最大命題の一つである。中井 武氏は、フロンティア軌道理論にその基礎をもつ一群のペリ環状反応の炭素骨格合成反応としての有用性に着目して、シグマトロピー転位やエン反応を中心に、数々の独創的な立体化学制御法と不斉合成法を開拓し、この分野に新局面を切り開くとともに、国際的にも指導的役割を果たしてきた。以下に特に顕著な業績を示す。

1. シグマトロピー転位による鎖状立体制御と不斉合成への展開

1979年に、それまで未開拓であった[2,3]Wittig転位(カルボアニオンを転位末端とする[2,3]シグマトロピー転位の総称)の立体化学について系統的な研究に着手し、一連の高ジアステレオ選択的転位系を開発した。さらに、これらの高立体選択的転位系を光学活性基質に適用して、不斉転写法をはじめとする一連の効率的な不斉合成法を開発した。これらの「不斉[2,3]Wittig手法」は、以後、予測性を備えた鎖状立体制御法として世界中で広く天然物合成に用いられ、その応用例は30件を超えている。同氏はまた、キラルエノラートを転位末端とする不斉[2,3]転位を開発して、 α -ヒドロキシ酸の効率的な不斉合成法を確立し、エノラート化学に新局面を開いた。さらに同氏は、ペリ環状反応を連続させるというユニークな発想に基づいて、一連の連続反応による効率的な合成法を開発し、その有用性をビタミンE側鎖やステロイドの不斉全合成によって示した。

2. [1,2]Wittig転位の有機合成への応用

[2,3]Wittig転位よりも歴史の古い[1,2]Wittig転位は、一般に収率も低く、ラジカル機構で進行するので高立体選択性は期待できなかった。しかし、この転位の立体化学を系統的に検討したところ、高い立体特異性が見られ、高収率を与える構造要因も明らかになった。これらの知見を発展させて、初めてのエナンチオ選択的転位版の開発に成功するとともに、これをO-グリコシド系に適用して、効率的かつ高立体選択的なC-グリコシド合成法を開発した。さらに、この[1,2]転位を鍵段階に用いて、Zaragozic Acid A(コレステロール降下剤)の全合成を達成した。こうして反応機構研究の対象にすぎなかった[1,2]Wittig転位が、エーテル結合の炭素-炭素結合への効率的な変換法となること

を示した。

3. エン反応による立体化学制御とその不斉触媒化

「エン反応の立体化学制御」の研究は80年代後半に開始された。まず、カルボニル-エン反応の立体化学は、用いるルイス酸を巧く選択する事によって、自在に制御できる事を見出した。次に「グリオキシラート-エン反応の不斉触媒化」に着手し、光学活性ビナフトール(BINOL)由来のキラルチタン錯体を用いて、このエン反応の不斉触媒化に成功し、 α -ヒドロキシエステル類の触媒的不斉合成法を開発した。この際、不斉源の光学純度を大きく上回る不斉収率が得られるという珍しい(当時)「不斉増幅現象」を見出し、その発現機構を解明した。また、この“BINOL-Ti錯体”は、Diels-Alder反応やアイルスズ-グオキシラート反応などの有効な不斉触媒となる事も示した。さらに、“BINOL-Ti錯体”よりも調製容易な“第2世代BINOL-Ti錯体”を用いて、グリオキシラート-エン反応、アルドール反応、アルデヒド類のシアノシリル化反応の不斉触媒化にも成功した。

以上の業績の外に、Eu錯体によるアルドール反応の触媒的立体化学制御、不斉アルドール手法によるカルバペネム鍵中間体の不斉合成法の開発などに顕著な成果が認められる。よって、同氏は、斬新な着想と深い洞察力に基づいて数々の合成手法を開発し、斯界の発展を先導してきたと評価される。

これらの業績に対し、同氏は、日本化学会進歩賞(1972)、日本化学会賞(1994)などを受けるほか、有機合成化学協会会長、支部長、編集委員長などを務め、斯界の第一人者として国際的にも活躍してきた。また同氏から薫陶を受けた研究者の多くは今、学界や産業界においていずれも第一線で活躍している。

よって、中井 武氏は有機合成化学協会特別賞を受けるに十分な資格があるものと認め、ここに選定した次第である。

[経歴]

昭和43年 東京工業大学大学院博士課程修了
現在 東京工業大学名誉教授