

奨励賞

西浦 正芳氏



(業績)「新規希土類錯体触媒の開発と高選択的分子変換反応への応用」

有用物質の高効率合成法の開発において、様々な金属の特徴を生かした、斬新な分子設計に基づく新規触媒の開発が極めて重要な鍵となっている。希土類金属は、典型金属やd-ブロック遷移金属とは異なる独特の性質もっており、従来の触媒にはない新たな物質変換機能の発現が期待される。これまでの有機希土類錯体は、メタロセン錯体が主流であるが、このタイプの錯体は2つの嵩高いシクロペンタジエニル配位子による立体障害のために、反応性や触媒活性に制限があることが知られていた。西浦氏は、独自の分子設計指針に基づき、立体的にも電子的にもメタロセン型錯体とは大きく異なる配位環境を有する、ハーフサンドイッチ型希土類アルキル錯体の開発に成功し、それらを触媒として用いて様々な有機合成反応の開発に展開し、顕著な成果を挙げてきた。以下にその業績の概要を示す。

1. ハーフサンドイッチ型希土類モノアルキル触媒の開発とZ選択的末端アルキン二量化反応への応用

有機希土類錯体の新たな反応性を引き出すため、従来のメタロセン型錯体に比べ、より配位不飽和な環境を有する触媒系の構築が必要と考え、シリレン架橋シクロペンタジエニル-アニリド配位子を有するアルキル錯体の合成に着手した。金属とアルキル基の組み合わせを系統的に検討した結果、全希土類元素においてハーフサンドイッチ型希土類モノアルキル錯体の合成法を確立し、希土類金属を適切に選択することによって、反応の活性や立体選択性を精密制御できる一連の触媒系の構築に成功した。

同氏はまず、開発した希土類錯体が芳香族末端アルキンの(Z)-選択的二量化反応の優れた触媒となることを見出した。この反応は種々の末端アルキンに適用でき、芳香環上にヨウ素や臭素などのハロゲンを有するアルキンを用いた場合にも、対応する(Z)-エンインが高選択的に得られ、芳香族末端アルキンの(Z)-選択的二量化反応に初めて成功した。この反応系から、触媒活性種であるアセチリド架橋二核Lu錯体を単離し、2つの金属が協奏的に働くことで高いZ選択性が発現することを明らかにした。また、配位子を調節することにより、カルバゾールユニットを有する芳香族末端アルキンの二量化反応において、対応するE-およびZ-エンイン化合物をそれぞれ高選択的に作り分けることができた。特に

E体の化合物は、単一成分ではほぼ純粋な白色発光が可能であり、低分子量の単一有機分子で白色発光を実現した初めての例である。

2. 末端アルキンとカルボジイミドの触媒的付加反応の開発

同氏は、ハーフサンドイッチ型希土類触媒を用いることにより、末端アルキンとカルボジイミドの付加反応が選択的に進行することを見出し、プロピオールアミジンの触媒的合成法を初めて確立した。この反応系中からアミジネート錯体が単離され、重要な触媒活性種の1つであることを明らかにした。アミジネートは数多くの錯体の補助配位子として利用されているが、本反応はアミジネートを触媒的に有機化合物へと変換する初めての例である。

3. 末端アルキンとイソシアニドとのZ選択的クロスカップリング反応の開発

さらに同氏は、アセチリド二核錯体の特異な反応性を活用して、末端アルキンとイソシアニドの(Z)-選択的クロスカップリング反応を初めて実現し、(Z)-1-アザ-1,3-エンインの合成に成功した。希土類金属を適切に選択することにより、種々の基質に対して高い活性で(Z)-1-アザ-1,3-エンインを合成できることを見出した。詳細な反応機構の解析の結果、高いZ選択性の発現は、2つの金属の協奏的作用に起因することを突き止めた。これらの業績に加え、全希土類元素において四核ヒドリドクラスターの合成に成功し、これらが金属間の協同効果によって多核錯体特有の反応性を示すことを見出した。さらに、カチオン性希土類アルキル触媒を用いることによって、既存の触媒では合成することが困難な新規高分子材料の開発にも成功した。

以上のように西浦氏は、新規希土類触媒を創製し、従来の触媒では実現困難な様々な高選択的分子変換反応の開発に成功した。これらの成果は有機合成化学の発展に大きく貢献するものであり、国内外で高く評価されている。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、ここに選定した次第である。

[略歴]2000年3月千葉大学大学院自然科学研究科多様性化学専攻博士後期課程修了

現在 理化学研究所 基幹研究所 専任研究員