



(業績) 「触媒と反応場の制御による官能基選択的水和反応の開拓」

不飽和有機化合物の水和反応は有用物質生産の基本であり、含酸素化合物の最も有効な合成手段の一つとして学術研究および工業的に広く用いられる。現在、工業的には多量の強酸もしくは強塩基を用いる激しい条件を必要とするプロセスが多く、より合理的な方法論への刷新が求められている。中寛史氏はこの問題を根本から解決すべく、金属触媒と反応場を緻密に設計することにより、多官能性化合物中の特定官能基だけをほぼ中性条件で、選択的に水合することができることを実証した。以下に主な業績の概要を示す。

1. コバルトポルフィリン触媒を用いたアルキンの水
和反応の開発

アルキンの触媒的な水合反応はカルボニル化合物の強力な合成法の一つである。中氏は、水溶性ポルフィリンを配位子とするコバルト触媒を設計し、この触媒がメタノール溶媒中、ほぼ中性条件下で末端アルキンの水合反応を促進することを見出した。従来の水銀もしくは金触媒法とは異なり、本反応ではシリルエーテルやグリコシド結合などの酸性条件下で不安定な官能基を保持したまま選択的にアルキンのみがケトンへと水合されることを明らかにした。水溶性コバルトポルフィリン触媒は頑健であり、グラムスケールの水合反応や分液抽出による触媒の再利用も可能である。さらに中氏は、溶媒として用いたメタノールがアルキンに対する求核剤としてはたらくことを示し、電子不足で脂溶性の高いポルフィリンを配位子とするコバルト錯体を用いたアルキンのヒドロアルコキシ化反応も開発した。得られたアセタールを加水分解すればこのプロセスはアルキンからケトンを与える水合反応となり、またアセタールに炭素-炭素結合生成反応などの反応を連続的に施せばホモアリルエーテルをはじめとする多様な有機物質へと誘導できることも示した。

2. 有機高分子を担体としたルテニウムナノ粒子触媒
によるニトリルの水合反応の開発

ニトリルから一級カルボン酸アミドへの水合反応は複雑分子の合成で重要な位置を占める。中氏は天然有機高分子であるキチンに担持したルテニウムナノ粒子触媒を設計し、この触媒がほぼ中性条件下でニトリルの水合反応を促進することを示した。塩基性条件を用いる従来法とは異なり、本法ではエステルやカー

バメートなどの官能基を保持したまま、ニトリルから対応するアミドを高い収率で与えることを明らかにした。

3. パラジウム触媒を用いたニトリルの水移動型水
和反応の開発

シアノヒドリンの水和は、化学工業における最も重要な反応の一つである。特にケトン由来のシアノヒドリンは塩基性条件や加熱条件でケトンへと分解し、触媒毒となる青酸も副生するため、高難度の反応として知られている。この課題に対して中氏は、カルボン酸アミドを水の供与体として用いる「水移動型水合反応」を考案し、温和な条件で素早く完結するシアノヒドリンの形式的な水合反応を開発した。本法を用いれば、パラジウム触媒とアミドの存在下、広範なシアノヒドリンから対応するアミドを速やかに導くことができた。中氏はこの水移動型水合反応におけるパラジウム触媒が、水合反応における従来触媒よりも10倍以上高い活性を示すことを明らかにした。さらに同位体標識実験にもとづき、パラジウム触媒によってアミド分子内に含まれる H_2O がニトリルへと形式的に移動する機構を提案した。なお中氏はこの触媒作動原理にもとづき、ジニトリルの水移動型水合反応の開発と、水受容体としてジクロロアセトニトリルを用いたアミドからニトリルへの脱水法の開発にも成功した。

以上のように、中氏は金属触媒と反応場の両方を制御することで、これまで困難であった官能基選択的な不飽和有機物質の水和法を創出した。これらの反応はいずれも多量の強酸や強塩基を必要としないため、酸、塩基に対して不安定な官能基を損なわず水合生成物の選択合成を可能とした。さらに水移動型反応に代表されるように新たな触媒反応の設計指針を提案した。以上の成果は、有機合成化学の進展に大きく寄与するものであり、国内外の学術界で高い評価を受けている。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] 平成17年3月 東京大学大学院薬学系研究科
博士前期課程修了

平成18年 東北大学大学院薬学研究科 助手
現在 名古屋大学物質科学国際研究センター
助教