



慶應義塾大学理工学部・教授 山田 徹 氏

Toru Yamada

(業績)「二酸化炭素の資源化を指向する触媒的精密有機合成反応の開発」

山田 徹氏は、基礎化学の立場から、精密有機合成化学的に二酸化炭素の反応を追究し、炭素循環の可能性に化学的な理解を求め、二酸化炭素利用に新しい可能性を示した。二酸化炭素は排出抑制技術に注目される一方、普遍的豊富に存在し大量に入手できること、直接には無害であることから、有機化学的な合成資源として利用する研究も活発である。古くは Kolbe-Schmitt 反応によるサリチル酸の製造のほか、メタノールとの反応による炭酸ジメチルの合成も報告されている。またエポキシドと二酸化炭素の反応で得られる環状炭酸エステルは、ポリマー前駆体や非プロトン性極性溶媒として、あるいは合成中間体として期待されている。しかし、これらの反応は、二酸化炭素が極めて安定な分子であるため、実施条件が過酷で特定の化合物の工業的製造に限定され、より複雑な構造の環状炭酸エステルの合成や立体選択性実現などの高度な分子変換のためには穏和な条件の反応開発が求められている。

1. 銀触媒によるアルキン活性化を鍵工程とする二酸化炭素捕捉反応の開発

同氏は、銀触媒を π -ルイス酸としてプロパルギルアルコールを活性化することにより、二酸化炭素が塩基共存下、穏和な条件で反応し、対応する環状炭酸エステルが得られることを見出した。従来法では高温高压条件が必須で、末端プロパルギルアルコールに限定されていたが、金属種検討の結果、銀(I)が特異的に触媒として機能し、DBU 存在下、穏和な条件でアルキル置換プロパルギルアルコールも二酸化炭素を捕捉し、対応する環状炭酸エステルが高い収率で得られる反応への適用拡大に成功した。さらに極性溶媒中では、二酸化炭素を捕捉して生成するカーボナート中間体がシグマトロピー転位を經由し、従来法と比べ極めて穏和な反応条件で、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物に変換されることを見出した。また、銀触媒がアルキンを効果的に活性化することから、この反応系に光学活性 Schiff 塩基配位子を共存させると、ビスプロパルギルアルコールの非対称化による不斉二酸化炭素捕捉反応が実現されることを明らかにした。二酸化炭素とヘテロ原子との結合形成に続くアルキンへの環化反応に比べ、二酸化炭素に対する炭素-炭素結合

形成反応は報告が限られていた。カルボニル由来のエノラートはこの反応に適用可能であるが、生成する β -ケトカルボン酸は不安定で容易に脱炭酸する。同氏は、銀触媒で活性化されたアルキンへの環化付加反応により、不安定な β -ケトカルボン酸を安定なラクトン類に誘導し、この問題の解決策を示した。銀触媒によるアルキン活性化を鍵工程とする、上述の二酸化炭素との炭素-炭素結合形成反応は、様々な基質への適用展開が可能で、天然有機化合物や生物活性物質の基本骨格としてよく見られる 5 員環ラクトン類、ジヒドロイソベンゾフラン誘導体、2-フラノン誘導体、ベンゾオキサジン-2-オン誘導体、4-ヒドロキシキノリン-2(1*H*)-オン誘導体のほか、テトラミン酸誘導体やテトロン酸誘導体などの複素環化合物の新規合成法の開発に成功した。

2. 常温常圧条件の Kolbe-Schmitt 型反応の開発

エノラート等価体による二酸化炭素の捕捉反応の展開として、レゾルシノール類に対する Kolbe-Schmitt 型反応では、二酸化炭素が常温常圧で位置選択的に導入され、対応するサリチル酸誘導体が高収率で得られることを明らかにした。このように同氏は、過酷な反応条件が要求されてきた二酸化炭素の合成資源利用に関して大きな可能性を示した。またアルケンを適切に配置したプロパルギルアルコールと二酸化炭素から調製した環状炭酸エステルからは、ルイス酸触媒による脱炭酸を駆動力とした Nazarov 環化の結果、2-シクロペンテノン誘導体を得られることを明らかにし、従来からの課題であった Nazarov 環化の触媒反応化、位置および立体選択性向上に解決策を示した。以上のように山田 徹氏は、反応機構に緻密に迫る研究スタイルで、二酸化炭素を合成資源とする精密有機合成反応の開発研究を推進し、新規物性を示す高分子材料の供給、触媒的不斉合成反応、生物活性化化合物の効率的合成を含む様々な複素環化合物などの新規合成反応の開発に成功した。よって同氏の業績は有機合成化学協会賞に相応しいものと認める。

[略歴]

昭和 62 年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
現在 慶應義塾大学理工学部 教授