

光エネルギーと遷移金属を活用する 分子変換手法の開発

Development of Organic Transformations Exploiting Light Energy and Transition Metals



持続可能な社会の確立が喫緊の課題となっている現在、有機合成化学の分野には、入手の容易な化合物から出発して、できるだけ短い工程と最小限の単離操作で目的化合物のみを選択的に、しかも高い原子効率で合成する手法を提供することが求められている。村上正浩氏は、光のエネルギーや遷移金属錯体触媒の特性を巧みに活用することで、単純な構造の入手容易な化合物を直截的に変換する斬新で効率的な分子変換手法を開発してきた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 光エネルギーを駆動力として活用する有機合成

1.1 二酸化炭素を炭素資源として有機分子に取り込む反応

二酸化炭素の有効利用はあらゆる科学分野で重要な課題であり、有機化合物と二酸化炭素の間に炭素-炭素結合を生成して、二酸化炭素を炭素資源として利用する技術を開発することが強く望まれている。従来、このような反応にはグリニヤール反応剤などの高エネルギーな金属反応剤が必要とされてきた。村上氏は、金属反応剤を用いずに光エネルギーを駆動力として利用して、単純な構造の有機化合物に直截二酸化炭素を固定化する反応を世界に先駆けて開発した。例えば、太陽光（紫外光）のエネルギーを利用して、*o*-アルキルフェニルケトンの炭素-水素結合に二酸化炭素を固定化して、出発物よりも熱力学的に不安定なカルボン酸を得る反応を実現している。熱的には不可能な求エルゴンの分子変換を、光エネルギーを駆動力として利用することによって達成している点が革新的な二酸化炭素固定化反応といえる。同氏は同様に光エネルギーを利用して、シクロヘキサンなどの入手容易で官能基をもたない炭化水素分子に二酸化炭素を固定化することにも成功している。同氏が挙げた成果が契機となって、光を用いる二酸化炭素固定化反応に関する研究が新しいトピックとして拡がりつつある。

1.2 光に由来するエネルギーを還元力として活用する反応

ベンゾフェノン誘導体の光二量化反応は、古くから知られる反応である。村上氏は、この過程で光エネルギーが化学エネルギーに変換されて生成するジオールに蓄えられていることに着目して、ジオールを有機還元剤として活用する道を拓いた。例えば、ニッケルの2価錯体から0価錯体を調製する実用的な方法を新しく開発し、従来法を刷新した。一般に汎用されるナトリウムや有機アルミニウムなどの金属還元剤と比較して、ジオールは水や空気に安定で取り扱いが容易であることを特徴とする。また、還元反応後に生成したケトンの回収が容易であり、光反応によるジオールの調製に再利用することができるため、持続可能な社会の実現を指向する還元手法と言える。このジオールを還元剤として用いる手法は、還元過程を含む種々の合成反応へ展開が可能である。

2. 末端アルキンから出発する連続的分子変換手法

末端アルキンは簡便な調製法が多種確立されているとともに、市販品も数多く提供されており、最も入手が容易な化合物群の1つである。村上氏は末端アルキンから出発して、遷移金属による触媒反応を鍵として、連続して複数の分子変換を施して、複雑な骨格を一挙に、しかも迅速に構築する高効率な分子変換法を開拓した。

2.1 トリアゾールを経由する含窒素骨格構築反応

末端アルキンはアジドとの1,3-双極子付加環化反応により1,2,3-トリアゾールを生成する。この反応は、2つの分子を簡便に連結する、いわゆるクリック化学の代表例として汎用されてきた。一方村上氏は1,2,3-トリアゾールが2つの分子の連結ユニットとしてのみならず、合成中間体としても極めて有用であることを明らかにしてきた。すなわち、1,2,3-トリアゾールからわずかに発生するジアゾイミンがニッケルやロジウムなどの遷移金属触媒と反応して求電子的なカルベン錯体を生成し、これが多様な求核剤と反応することを見いだした。この発見に基づき、従来法では合成困難な複雑な骨格を、末端アルキンから出発して迅速に構築する手法を多数開発した。現在、1,2,3-トリアゾールを用いる反応の開発研究が急速に発展しているが、村上氏の業績はこの潮流を先導するものとして高く評価されている。

2.2 置換アリルホウ素化合物を経由する立体選択的炭素骨格構築法

アリルホウ素化合物は合成的に極めて有用な反応剤である。しかし、調製法が確立されているのはクロチルホウ素化合物などの単純な構造のものに限られていた。村上氏は、末端アルキンから容易に調製されるアルケニルホウ素化合物の炭素-炭素二重結合を遷移金属触媒の作用で移動させることによって、アリルホウ素化合物を反応系内で立体選択的に発生させる手法を開発した。これによって、広範な種類のアリルホウ素化合物を容易に発生させることが可能になった。さらに発生させたアリルホウ素化合物を直截アルデヒドと反応させることによって、連続する不斉中心を持つホモアリルアルコールを極めて高い立体選択性で合成することに成功している。村上氏が開発した一連の反応は、天然物や医薬品の合成への応用が可能であり、実的な有用性に優れたものである。

以上のように村上氏は、光のエネルギーや遷移金属の特性を活用して、入手の容易な化合物からより複雑な骨格を直截的に構築する独創的な合成手法の開発に取り組んできた。これによって、持続可能な社会の実現を指向した有機合成化学の分野を先導してきた。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。