



溶液と固体反応の探究に基づく有機合成と 有機金属化学の革新

Driving Innovations in Organic Synthesis and Organometallic Chemistry Based on
Exploration of Solution and Solid-State Reactions

伊藤肇氏は、有機ホウ素・ケイ素化合物の新しい合成法を、DFT 計算などを活用した反応デザインによって開発した。また、有機金属化合物の機械的刺激に対する結晶構造の変化に基づいた新機能の創出を行うとともに、それに触発された有機溶媒に依存しない高効率なメカノケミカル有機合成化学を探究し、その開拓に大きく貢献した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 有機ホウ素・ケイ素化合物の合成法開発

伊藤氏は、2000年にジボロンを用いた銅(I)触媒によるホウ素化反応を世界で初めて報告し、これを基盤に有機ホウ素化合物の新たな合成法を開拓した。この反応は世界中の多くの研究者に注目され、2013年に日本化学会学術賞受賞の評価対象となったが、同氏はその後10年以上にわたり研究を進展させた。特に、計算化学を活用した新規不斉配位子の設計と不斉反応への応用で顕著な成果をあげている。具体的には、末端アルケンの不斉マルコフニコフ型ホウ素化、ベンジル型有機ハロゲン化合物の不斉ホウ素化、直接エナッチオ収束型反応の高効率化、ビニルシランにおける不斉ホウ素化シクロプロパン化の立体選択性逆転などである。また、官能基を有するアミノ酸型シリボランの新規合成法の開発や、多置換アリルホウ素化合物の立体選択的合成も達成している。さらに、銅(I)触媒を用いない反応として、安定なB-O結合とアライン中間体の反応を初めて発見するなど、この分野で多岐にわたる成果をあげている。有機ケイ素化合物の合成法開発でも多くの成果をあげており、立体障害の大きいシリルボランや官能基を有するシリルボランの触媒的合成法を開発し、世界初の光学活性シリルボランの合成も実現した。これらを塩基で活性化し、多様なケイ素求核剤を発生させることで、汎用性の高いケイ素-ケイ素結合形成を可能にした。これらを基に、様々な構造をもつ有機ケイ素ブロックをiterativeに結合する新しい手法を提案し、これまでの方法では難しかった複雑な構造をもつオリゴシランを合成する新手法を確立した。この研究は、有機ケイ素化学における革新的なアプローチとして注目されており、さらなる応用展開が期待されている。

2. 機械的刺激による相転移が誘起される有機金属結晶の設計

伊藤氏は、2008年に機械的刺激によって結晶構造および発光性が変化する金イソシアニド錯体を報告した。それらの成果は2013年の同学術賞受賞の評価対象となったが、その後同氏はこの分野の研究を大きく進展させた。金イソシアニド錯体の構造デザインを通じて、機械的刺激にตอบสนองして多彩な発光色変化を示す新たな錯体を創出し、有機金属結晶材料の可能性を大きく広げ、発光材料設計の新たな方向性を示した。さらに結晶のキラリティや溶媒包摂を巧みに利用し、機械的刺激によって単結晶-単結晶相転移と発光の変化が誘起される錯体結晶のデザインに成功した。また、光照射による分子間相互作用の変化によってジャンプする結晶を世界で初めて見だし、さらに発光性

をもつ強弾性結晶や強弾性と熱相転移を組み合わせた「踊る結晶」を開発し、外部刺激にตอบสนองする結晶材料の設計に新たな視点を加えた。伊藤氏のこれらの成果は、機械的刺激を活用した新しい結晶材料の設計と応用に大きく貢献した。

3. 高効率なメカノケミカル有機合成の開拓

伊藤氏は、機械的刺激にตอบสนองする結晶の研究成果に触発され、合成化学として応用可能な固体反応の研究に興味をもった。有機合成反応は、通常有機溶媒中での実施が常識であったが、同氏はボールミルを活用し、適切な反応設計を行うことで、多くの反応が溶液反応より高速かつ低廃棄物生成で実施可能であることを明らかにした。さらに、従来の溶液ベースでは困難だった新物質の創製や、機械的力を活用した革新的な反応の開発に成功し、有機合成化学の新たな領域を切り拓いている。

伊藤氏は、まずBuchwald-Hartwig反応や鈴木-宮浦反応などのクロスカップリング反応に注目し、これらをメカノケミカル条件下での触媒の失活を抑えつつ高効率化を実現する方法を見いだした。また、固体と液体の反応性の違いを利用した選択的なクロスカップリング反応や、メカノケミカル合成に特化した触媒設計を提案し、この分野に新しい方向性を示した。さらに、溶解性の低い基質の反応性向上を目指し、高温条件下でのメカノケミカル合成により不溶性化合物の効率的な変換に成功した。この成果は、不溶性化合物の反応が困難であるという有機合成反応の長年の課題の解決に大きく寄与するものである。さらに有機金属化合物のメカノケミカル合成に挑戦し、パラジウムやイリジウム錯体の高効率合成や、さらにこれまでは難しいとされてきたGrignard試薬や有機カルシウム、有機バリウム化合物などのメカノケミカル法による直接合成に成功した。さらに溶液系よりも簡便で高速なBirch還元の開発にも成功した。

伊藤氏はさらに、これまで有機合成では発想のなかった圧電材料の起電力を活用した合成反応の開発に成功し、フォトレドックスに代わるメカノレドックスという新しい反応手法を世界で初めて報告した。また、ボールミルによるポリマーの主鎖切断で生じるメカノラジカルを利用し、新材料の創製やラジカル反応の開始剤としての応用にも成功した。これらは、機械的力を反応に活用する独自のアプローチであり、有機合成化学に新たな概念を導入した。

以上のように、伊藤氏は溶液系での新反応開発を基礎とした有機ホウ素・ケイ素化合物の新しい合成方法を開発するのみならず、機械的刺激にตอบสนองする有機金属結晶の機能開発に新しい方向性を示し、さらに有機合成全体の革新をもたらさうと固体メカノケミカル有機合成化学を開拓した。これらの業績は日本化学会賞に値するものと認められた。