

化学語り部：オーラルヒストリー（第24回）

## 村橋 俊一 先生 インタビュー



### インタビュアー

宮村一夫（日本化学会化学遺産委員会委員長・東京理科大学名誉教授）

### 陪席者

後藤達平（日本化学会化学遺産委員会委員・日本化学会フェロー）

植村 榮（日本化学会化学遺産委員会顧問・京都大学名誉教授）

今田泰嗣（徳島大学名誉教授）

### 撮影・編集

西村貴洋（日本化学会化学遺産委員会委員・大阪公立大学教授）

令和7年（2025年）12月20日（土）於 村橋 俊一 先生 宅

公益社団法人 日本化学会 化学遺産委員会

## 略歴

氏名 村橋俊一 (むらはし しゅんいち)  
生年月日 1937年5月12日

### 学歴

1961年 大阪大学工学部応用化学科 卒業  
1963年 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士課程修了  
1967年 大阪大学工学博士 学位取得

### 職歴

1963年 大阪大学助手 基礎工学部  
1968年 博士研究員 (米国コロンビア大学 R.Breslow 教授、1970年まで)  
1972年 大阪大学助教授 基礎工学部  
1979年 大阪大学教授 基礎工学部  
1992年 レンヌ大学 (フランス) 客員教授  
1995年 九州大学教授 (有機化学基礎研究センター (併任)、2001年まで)  
1997年 大阪大学大学院教授 基礎工学研究科化学系専攻 (配置換)  
1997年 パリ大学客員教授  
1998年 大阪大学評議員  
2001年 大阪大学退官・同名誉教授  
2001年 岡山理科大学客員教授 (2014年まで)  
2014年 国立台湾大学講座教授  
2016年 大阪大学産業科学研究所招聘教授 (2026年まで)

### 受賞等

1970年 日本化学会進歩賞  
1991年 日本学術振興会—NSERC Lectureship  
1995年 日本化学会賞  
1995年 レンヌ大学 (フランス) 名誉博士号 (Docteur Honoris Causa)  
1996年 Merck-Schuchardt Lectureship  
2002年 日本化学会名誉会員  
2002年 Humboldt 研究賞  
2003年 Minakata-Avogadro 講演賞  
2005年 有機合成化学協会特別賞  
2008年 有機合成化学協会名誉会員  
2010年 日本学士院賞  
2012年 瑞宝中綬章

## 学会活動等

- 1985年 近畿化学協会理事 (1997年まで)
- 1989年 日本化学会理事 (1992年まで)
- 1992年 有機合成化学協会関西支部長
- 1992年 有機合成化学協会理事 (1993年まで)
- 1992年 文部省科学研究費補助金重点領域研究「有機金属化学」領域代表者 (1997年まで)
- 1993年 第7回 IUPAC 有機合成指向有機金属化学 (OMCOS-7、神戸) 組織委員長
- 1993年 文部省学術審議会専門委員 (2000年まで)
- 1994年 日本化学会副会長
- 1994年 *Chemistry Letters* 編集委員長 (1998年まで)
- 1995年 日本学術振興会特別研究員等審査会委員 (1997年まで)
- 1996年 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業  
「高度プロセス」研究推進委員会委員 (2002年まで)
- 1996年 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「環境調和型触媒プロセス」プロジェクトリーダー (2001年まで)
- 1997年 近畿化学協会有機金属部会 部会長 (1998年まで)
- 1997年 近畿化学協会副会長 (1998年まで)
- 1999年 日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2001年まで)
- 2000年 日本化学会会長
- 2000年 化学技術戦略推進機構理事 (2001年まで)
- 2000年 地球環境産業技術研究機構評議員 (2001年まで)
- 2000年 日本学術会議会員 (18期、19期) (2005年まで)
- 2002年 日本学術振興会創造機能化学第116委員会委員長 (2007年まで)
- 2003年 科学技術振興機構科学技術振興審議会基礎研究部会委員 (2007年まで)
- 2005年 科学技術振興機構科学技術振興審議会基礎研究委員会委員 (2007年まで)
- 2006年 日本学術会議連携会員 (2016年まで)

## 1. はじめに

インタビュアー：それでは、本日は元日本化学会会長で大阪大学名誉教授の村橋俊一先生にお話を伺います。それでは村橋俊一先生どうぞよろしく願いいたします。

村橋先生：よろしく願いいたします。

インタビュアー：私は、化学遺産委員会委員長を仰せつかっております宮村と申します。今日の司会進行役を務めさせていただきます。先生から頂いた資料によりますと、まず最初に先生の生い立ちからお話しされて、その後留学その他のご経験についてお話しされるということです。先生のお好きな順番でお話しただいて結構です。どうぞよろしく願いいたします。

## 2. 個人史 - 大阪での少年期から大阪大学へ

村橋先生：私は 1937 年（昭和 12 年）5 月 12 日吹田市に生まれました。父は当時堺の浅香山にあった大阪大学の産業科学研究所に教授として勤めていた関係で堺市の上野芝向ヶ丘に居を構えていました。終戦の年 1945 年、私は津久野小学校の 1 年生でした。学校は大阪市内から疎開してきた生徒たちに占拠されていて、我が家は校区のはずれで、通学に 40 分かかり、通学路の記憶だけが残っています。帰宅の後は家の手伝いをする、網なしでトンボをとる、小川をせき止めてドジョウをとるなどに明け暮れていました。

5 年生になると世の中も落ち着いてきて勉強できるようになったので、6 年生の時、担任の北岸先生から大阪市の学芸大附属中学を受けてはどうかと勧められ、幸い合格しました。2 年生の時運動会でクラス対抗の 400 m 競走があり、クラス代表として出場し、陸上部の生徒に勝って優勝しました。中百舌鳥で



両親、祖母新宮春子とともに



中学 3 年生

開催された 1600 メートルリレーの学校対抗戦では陸上部から雇われて用意してくれた陸上競技用のスパイクを装着して出場したことが何度かあります。165 cm の背丈があった細身の中学校時代の思い出です。高校は府立天王寺高校に特に準備もせず試験を受けて入学しました。大学は大阪大学を受験しました。試験の前日に下痢と嘔吐を繰り返し、体調を崩して試験場にやっとたどりついて受験しましたが、何も覚えていない状態でした。予備校には行かず自宅で過ごして、翌年大阪大学工学部に入学しました。当時の工学部は、入学して 1 年半後に教養部時代の成績で自分



守谷一郎教授

の専門が決まる方式でした。大学に入ってから  
は学問に興味を深まり勉強を始めたので、  
どの学科でも入れる成績を修めていました。  
はじめは機械工学が面白いと思っていました  
が、材料として鉄と合金しかなく何となく狭  
く感じたので応用化学を専門として選びまし  
た。当時発展しつつあった石油化学工業から  
影響を受けたのもあるかもしれません。最も  
ポイントの高かった応用化学に進学し、守谷  
一郎先生が工学部の助教授に配置換えとなり、

小生の担当教官になりました。守谷先生は H.  
C. Brown 教授（後にノーベル賞受賞）の研究  
室で日本人として、また世界で初めての博士  
研究員を務めた方で、反応機構に研究心と意  
欲を持っておられました。守谷先生のもとで  
行った加溶媒分解反応の研究に興味を覚えて、  
4年生の時に頑張っ、1961年4月に立教大  
学で開催された日本化学会の年会で発表を行  
い初舞台に立ちました。この年会の後、当時  
千代田区に住んでいた祖父新宮涼国に国会図  
書館などを案内してもらい、思い出深い日々  
を過ごすことができましたが、まもなくその  
祖父が急逝し悲しい思いをしました。

**インタビュアー**：お話を伺ったら、先生のご  
一家はみなさん化学の家系だと聞いていたの  
ですが、機械を志向したのはなぜだったの  
ですか？

**村橋先生**：図学を習ったのです。図を書き出  
してバケツとかヤカンを 35 度で切ったらど



守谷研究室のメンバー

んな図面ができるかとかそういうものが好きでした。

**インタビュアー**：お父様（村橋俊介大阪大学名誉教授／高分子化学者）からいろいろ言われたのではないですか。

**村橋先生**：いえ、いっさい子供の教育に口出ししなかったです。

**陪席者（植村）**：新宮凉国、お母さん方のおじいさんですね。この新宮凉国は、我々の恩師の新宮春男氏が京都大学燃料化学科の教授だったのですが、その同じ新宮一家ですね。

**村橋先生**：その後順調に楽しい修士の2年間を過ごし、修了後は会社に就職するつもりでいましたが、守谷先生から「大学の助手に採用したい、については博士号を取るまで3年間雑用はしなくてよい、また2年間好きな所に留学してよい」と言われ、そこで私は1963年4月大阪大学基礎工学部の助手になりました。これは、修士課程を出てすぐです。豊中キャンパスに基礎工学部の新校舎が建築されることになり、その実験台等の設計を任されました。研究については4年生の時からカルボカチオンに関する反応速度の研究を行っていたのですが、このまま続けてもWinstein教授 (non-classical cation) と Brown 教授 (classical cation) の論争の後者を支援するだけで独自性がないと考えまして、私は修士課程の1年生の時に守谷先生にテーマの変更を申し出ました。これは認められ、図書館で調べて一酸化炭素に関する研究を行う事になりかけていたのですが、一酸化炭素とイソエレクトロニックなカルベンに惹かれました。スピンの反応性を支配することに着目し、カルベンの研究を始めました。最初に行った研究は、私の指導下にあった辻孝さん（後に北大教授）と共

にエキソメチレンにカルベンを付加させ、スピロ化合物を合成することでした。この論文は、その年に発刊された *Tetrahedron Letters* に採択されました。早速Winstein教授などから手紙をもらいうれしかった思い出があります。次に私は博士号取得のためカルベンの反応性と構造に関する研究を本格的に始め、カルベンのスペクトルの観測に世界ではじめて成功しました。低温でのカルベンのUVスペクトルの観測は1966年に坪村宏先生、木村克己先生との共同研究により成功しました。さらにカルベンの閃光分解法による吸収スペクトルを1968年世界で最初に測定することに成功しました。また、又賀研究室の伊藤公一助教授と共にカルベンの三重項状態のESRの測定に成功しました。これらの結果からカルベンの構造と反応性に関する知見が得られました。1965年3月に「カルベンの構造と反応性に関する研究」で博士号の申請を工学部応用化学科に行いましたが、博士課程に進学した者と同時ではいけないという事で、1年取得を待たされました。この研究が後の1970年の日本化学会進歩賞受賞につながっています。

**陪席者（植村）**：Winstein から手紙とは、彼は何か興味を持っていたのでしょうか？

**村橋先生**：スピロ化合物というのは、ひずみのかかった化合物で、彼らはそのようなひずみのかかった化合物の生成速度を計ってみたいと思ったのでしょうか。辻さんは、北大の西田研究室に行ってそこから教授になったのですが、そのスピロシクロプロピルのケミストリーが契機になりました。

**インタビュアー**：次に留学についてお伺いします。

### 3. Columbia 大学 Breslow 研留学記 (1968～1969)

村橋先生：折しも大学では大学紛争が始まりかけていましたが、約束通り米国留学をしてよいことになりました。1967年9月、ニューヨークのコロンビア大学 Breslow 教授に Postdoc 応募の手紙を書いたら、折り返し採用したいとの返事が来て、年 7,200 ドルで採用するができれば2年間滞在してほしいとのことでした。これですぐポストドクが決まりました。

陪席者（植村）：年間 7,200 ドルという額は普通でしたか。

村橋先生：いえ、通常より多いです。翌年の9月多くの人に見送られて伊丹空港から羽田経由で NY に出発しました。幸い小生は文部省の C 項の旅費の支給を受けることができました。ドルの国外持ち出し限度額はわずかに 200 ドルであったため、50 ドルの現金と 150 ドルのトラベラーズチェックとともに、神戸の領事館から受けた JSP 証明書と公用旅券を懐に納め、旅行鞆には毛布、カメラ（ニコン F2）、ラーメンを携えての旅でした。羽田からの NY 行の日本航空は乗客が少なく、サンフランシスコでほぼいなくなりました。

NY 到着の翌朝 9 時にコロンビア大学の Breslow 教授を訪ねると、歓迎していただき、明快にテーマについて話され、シクロブタジエンの反芳香族性 ( $4\pi$  電子系) の不安定性を求めるといテーマに取り組むことになりました。着任後の事務は、迅速に終わり非常に効率の良いシステムであることに感心しました。

2 日目から実験が始まり Stock Room から器具を受け取り、NY での研究生活がスタート

しました。研究は長身で南部なまりが強い学生の Robert H. Grubbs から引継ぎました。指標となるナフトヒドロキノン誘導体を合成し、ポーラログラフで酸化ポテンシャルを測定し、シクロブタジエンの反芳香族性にに基づく不安定化エネルギーは 16 kcal であることを明らかにしました。この成果は Breslow, Grubbs, Murahashi の名前で *J. Am. Chem. Soc.* に 1970 年に速報として発表しました。Grubbs はその後カリフォルニア工科大学の教授になりメタセシスに関する研究で 2005 年ノーベル賞を受賞しています。彼は会うたびに小生が Columbia に来て研究を引き継いでめどをつ



Breslow 教授と (Columbia 大学)



Ziegler 教授、Grubbs 教授と



Breslow 教授夫妻と

けてくれたおかげで、自分は Columbia 大学を卒業できたといっていました。なお、Grubbs とはその後も友人として、2022 年 12 月に亡くなるまで親しく付き合っていました。クリスマスカードを毎年交換していましたが、突然来なくなりましたのでおかしいと思っていたところ彼は急逝して、誠に残念であります。

当時 Breslow 研には 15 人ほど在籍していましたが、小生がいた 2 年間にいた人たちはその後有力大学の教授として活躍した人が多いです。ただし誰一人として Breslow 先生の研究に近いテーマを選んでいません。生化学の分野に進んだ人たちのことはわかりませんが、学生として R. H. Grubbs (Caltec.)、J. Groves (Princeton)、M. Winnik (Toronto Univ.)、また Postdoc として S.-I. Murahashi (Osaka Univ.)、L. Overman (Univ. California, Irvine)、J. Schwartz (Princeton Univ.)、J.-C. Shottard (Univ. Paris)、D. Fife (Ohio State Univ.) 等がいました。

Breslow 先生は招待講演を行うために日本に何度か訪れています。また、日本化学会 125 周年記念祝賀会では、日本化学会名誉会員を授与され天皇陛下と会見しています。また、小生も Columbia 大学に 2 度、アメリカ

RONALD BRESLOW  
University Professor and  
Professor of Chemistry

Columbia University  
Department of Chemistry  
3000 Broadway MC 3105  
New York, NY 10027-6948

566 Chandler Laboratory  
Phone: (212) 854-2170  
FAX: (212) 854-2755  
EMAIL:rb33@columbia.edu

May 31, 2001

Emeritus Prof. Shun-ichi Murahashi  
Department of Chemistry  
Graduate School of Engineering Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560  
Japan

Dear Shun-ichi:

Congratulations on a fantastically productive and imaginative career. I am sure that you will continue to make important contributions, but you can certainly be extremely proud of what you have done already.

I am sorry, that I cannot be there to congratulate you in person, and want to thank you as well for all the things you have done for me. As you know, I have been fortunate to have had a distinguished group of students and postdocs over the years, but you are surely in the very top group of them. This is not surprising, since as soon as you arrived in my lab it was clear to me that you had a great future ahead. Thanks for making my prediction come true.

With best wishes to you and your family for the future and your new career.

Sincerely,

RB/kv

退官記念晩餐会に Breslow 教授より  
寄せられたメッセージ

化学会の Breslow シンポジウム (70 歳の時、および 80 歳の時) に招かれ講演してお会いしています。2016 年小生がカナダのモントリオールで開催された 'C—H Functionalization' で招待講演したのちに、セントラルパーク西 77 番街のマンションの自宅にお招きいただき、ご夫妻とゆっくりとお話ししてご馳走になった印象深い思い出があります。その 1 年後、2017 年 10 月 25 日に 86 歳で逝去されたのは誠に残念です。

陪席者 (植村) : この写真、Grubbs, Ziegler 両教授に囲まれてすごいですね。

村橋先生 : Ziegler と Grubbs は友達です。Grubbs の長女は Ziegler のところで PhD をとったのですが、長女も同じく背が高いのですよ。オランダのプロバスケットボールチームにいた時があったようです。

インタビューアー : それでは、続いて 1970 年代の研究についてお伺いします。

#### 4. 1970年代の研究

村橋先生：米国から帰国した1970年、独自の研究を行うために長期的な戦略を立てることにしました。その一つは、有機化学では起こらない反応を金属を用いて可能とする研究でした。まず、シッフ塩基のPd錯体を新たに合成し、この錯体を有機リチウム化合物と反応させるとベンズアルデヒドの選択的なオルトアルキル化が可能となることを見出しました。その流れから、リチウム化合物やGrignard反応剤と $sp^2$ 炭素のハロゲン化物とのクロスカップリング反応、これは村橋カップリングといわれていますが、その発見につながりました。さらにPdによるオレフィンへの求核剤の付加反応や、allyl acetateへの求核剤の反応、アミノ化、アジド化、カルボニル化触媒反応などを開拓しました。

1979年4月大阪大学教授（基礎工学部）に昇任しました。そしてハワイで開催された日

米化学会議で招待講演しました。ちなみに、この会議はのちに環太平洋国際会議に発展しました。

#### 5. 第7回IUPAC有機合成志向有機金属会議（OMCOS7）の組織委員長を務めて（1993）

1993年9月、神戸国際会議場で第7回有機合成志向有機金属会議を開催しました。第1回の会議が1981年にFort Collins（米）で開催されて以来、2年おきに開催されてきました。当時は、円高で厳しい不況時でしたが、時節柄節約に努めました。これまでの会議の参加者数が600人程度であったので700人のメインホールを予約していましたが、小生の不安は杞憂に終わり、参加登録者総数は過去最高の985人（海外26カ国から134人）となりました。いずれも興味深く、非常に内容の濃い発表であり大変好評で、振り返ってみ



クロスカップリングの研究に寄与した研究者一同（OMCOS7, 1993年）  
前列右より3人目 鈴木章教授、2列目右より2人目 根岸英一教授



OMCOS 1 (Fort Collins)

左より 野依教授、辻教授、Stille 教授、根岸夫人、Myers 教授、根岸教授と

るとこの時の講演者のうち4名が、座長も含めると5名がその後ノーベル化学賞を受賞しています。これは非常に嬉しいことでして、若手の講演者はいずれも、その後この分野の指導的な研究者になっていることは大変喜ばしく思います。

誠に残念なことに、小生は開会5日前の実行委員会の際に急性膵炎で倒れ、命にかかわるとのことで池田市民病院に入院し点滴を受け安静することとなりました。なかなか退院させてもらえなかったのですが、医者と相談して、レセプション、開会式、講演者招待夕食会、バンケット、閉会式に参加しましたが、それ以外は会場には殆ど行くことができず部屋で休んでいなければならなかったことは誠に残念でした。

体が弱いことはいろいろ経験してきましたが、改めて身に沁みて感じるとともに、皆さんに喜んでもらえ、日本のOMCOS化学の実力を世界に知らしめることができたことは、協力してくれた方々に感謝するとともに、誠にありがたいことと思っています。



OMCOS7 (神戸) バンケット

左より van Koten 教授、Beletskaya 教授、Hoffmann 教授、Sharpless 教授、村橋、野崎教授、諸岡教授

陪席者(植村)：先生、この時急性膵炎で倒れられて、お疲れだったんですね。一生懸命組織委員長をされて。

村橋先生：そうですね、お金がなかったのです。国際会議はよくわからなくて、締め切り間近に申し込みがたくさん来て、懇親会などが黒字になることもあるし、なかったら赤字になります。たまたま評判が良かったのでたくさん来てくれて黒字になったのです。

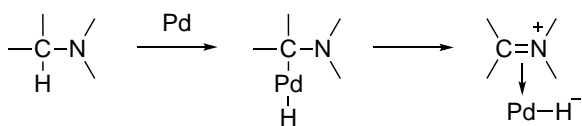
陪席者(植村)：「小生の不安は杞憂に終わり」と常に不安があったんですね。

インタビュアー：次にその後の研究についてお伺いします。

## 6. 小生の研究について

### (1) アミンのパラジウム触媒による活性化

村橋先生：肝臓にあるフラビン酵素の一つの機能は脱水素機能であります。そこで、この機能をパラジウム触媒でシミュレートしたところ、N—H 結合のあるアミンではパラジウムのN—H 結合への挿入によりイミンパラジウム中間体ができるのに対し、N—H 結合のないアミンではNの隣のC—H 結合を活性化し、パラジウムを挿入してイミニウムイオン



### 第三アミンのパラジウム触媒による 活性化

パラジウム中間体が生成することを発見しました。この発見は1978年で、C—H活性化の全く初期の発見であり、この分野はその後大きく発展しています。アミンはいずれもアルキル基交換反応が起こります。この原理はさらにアミンからアルコールにも拡張できることが分かり、アルコールのエステルへの脱水素反応やアミンとアルコールからアミンを合成する一般性のある反応の発見につながりました。

この成果については Burgenstock 会議で招待講演を行いました。この、Burgenstock 会議というのは、欧州の化学企業が資金を出し合い、各国持ち回りで組織委員長を選ぶ EUCHEM の会議が毎年開かれていました。小生は1988年オランダの Nico Speckamp 教授 (Amsterdam 大学) が組織委員長をしている時に東大の古賀憲司教授とともに招待され、この会議の日程は、午前には2件、夜1件の講演があるだけで、各講演では1時間の講演後、1時間の質問時間があり、十分な質疑応答ができるようになっていました。小生の場合は、座長が H. Wijnberg 教授で、質問が計26件行われ、学問的には極めて質の高いものが要求されましたが、会議は実に優雅でした。



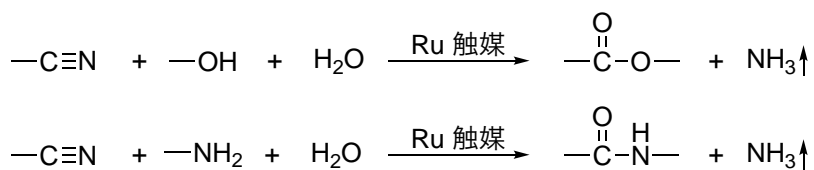
Burgenstock 会議



左より古賀教授、一人おいて野崎教授、  
Schlosser 教授と

### (2) ニトリルの加水分解酵素を範とするアミド化反応、エステル化反応—塩を生成しない触媒反応の開発—

ニトリルは酵素により加水分解されます。この酵素の機能を、金属錯体触媒を用いてシミュレートできないかと考えました。そこで、ルテニウムに最も小さい配位子を付けた  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$  を触媒に用いると水和反応が進行することを発見しました。



ニトリルからのエステル、アミド合成

従来のルイス酸を用いる方法では多量の塩を副生していたのに比べて全くクリーンな反応です。さらに、ニトリルとアルコールをこのルテニウム触媒を使って反応させると、エステルが生成する反応が起こります。さらに、ニトリルとアミンと水を反応させるとアミドを生成することもできます。これらの反応はいずれもアンモニア以外の副生成物が生成しないクリーンな反応です。この反応は化学選択性もよくナイロンの合成など応用範囲が広いことも特徴の一つです。

このルテニウム触媒は塩基としても働くので、やはり塩を生成しない触媒反応が成立します。興味深いことに、強酸と強塩基を用いて合成していた医薬品をこのルテニウム触媒を用いることにより、塩を一切生じることなく一段階で得ることができます。

これらの成果については 2000 年に Oxford で開催された Gordon Conference で招待講演を行いました。

### (3) 肝臓に存在するチトクロム P450 酵素を範とする酸化触媒反応の開拓

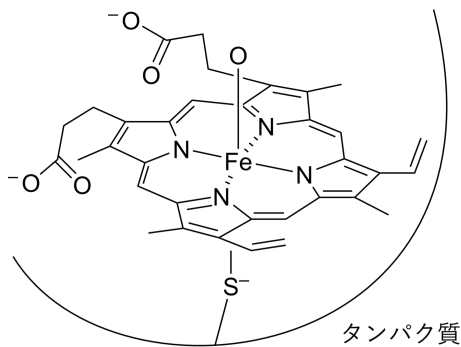
低原子価のルテニウムと過酸化物を接触させて、中程度の原子価のルテニウムオキシ種を発生させようとしたところ、チトクロム P-450 の Fe=O に近い反応性を示す Ru=O 種を発生させることに成功しました。

この原理を使い、低原子価のルテニウム触媒  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  の存在下で  $t\text{-BuOOH}$  と反応させることにより、肝臓の P-450 酵素の代謝機能に相当する分子変換が可能になることを発見することができました。

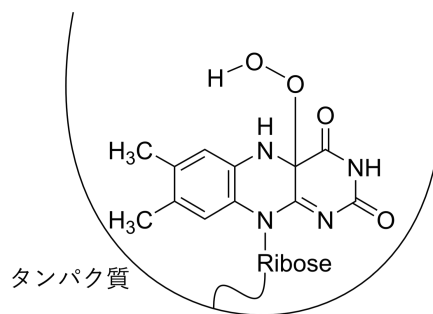
このような酵素類似の酸化触媒反応を見出したことから、その後様々な反応を開発することができました。我々の肝臓はいろいろなものを代謝できるわけですが、それと同じように、有機物を非常にクリーンにフラスコの中で酸化することが可能になりました。表には我々が開発した反応のうち代表的な 9 種の酸化触媒反応を示しています。



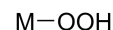
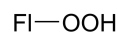
Gordon Conference (Oxford)



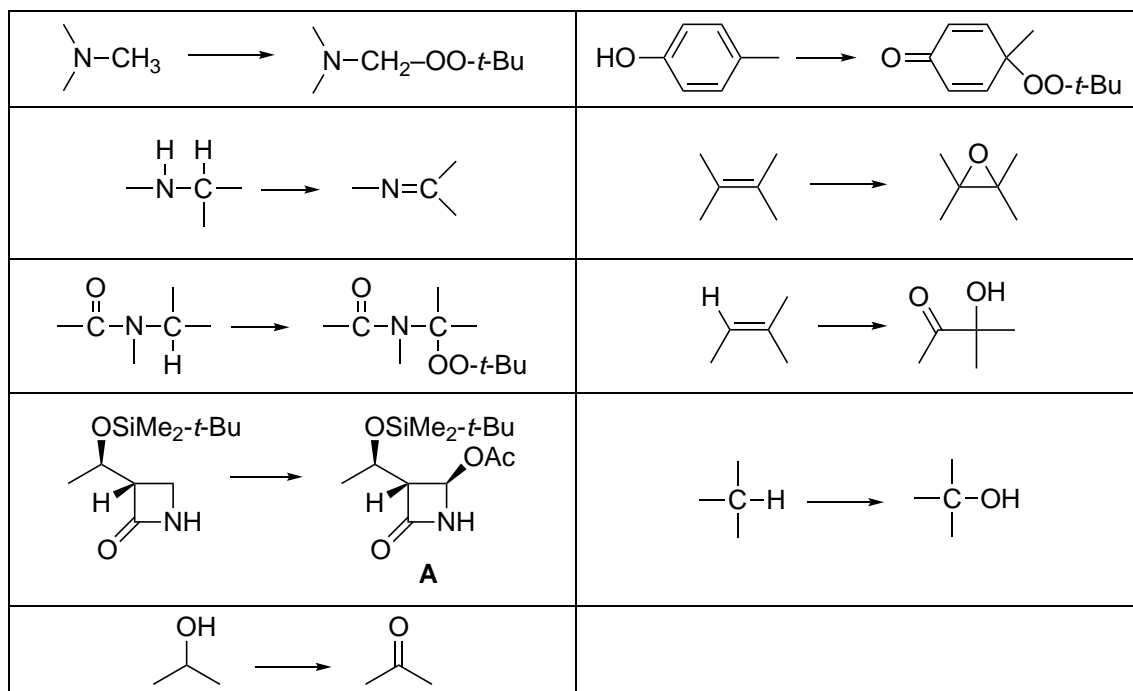
チトクロム P-450



フラビン酵素



チトクロム P450 酵素とフラビン酵素の模式図



開発した P-450 類似酸化触媒反応

1994 年小生は英国のオックフォード大学、ケンブリッジ大学で招待講演した後、引き続きベルギーのナミュールで A. Krief 教授によって開催された BOSS 会議に招待されました。この会議には第一線の有力な講演者が集められており壮観でした。質疑も厳しく、小生は上記の講演を行いました。この BOSS 会議で小生の講演を聞いていた有力化学者 3 人から、別々に総合論文を書いてくれないかと依頼さ



Ley 教授夫妻、Holms 教授夫妻と

Synthetic Aspects of Metal-Catalyzed Oxidations of Amines and Related Reactions

Shun-ichi Murahashi\*

The metabolism of amines is governed by a variety of enzymes such as amine oxidase, flavoenzyme, and cytochrome P-450. A wide variety of compounds are produced such as ammonia and alkaloids in selective and clean oxidation reactions that proceed under mild reaction conditions. Simulation of the functions of these enzymes with simple transition metal complex catalysts may lead to the discovery of biomimetic, catalytic oxidations of amines and related compounds. Indeed, metal complex catalyzed oxidations have been found to proceed with high efficiency. The first section of this review discusses the dehydrogenative oxidations of amines with transition metal catalysts by transition metal catalysts that simulate amine oxidase. The second section highlights the catalytic oxidation of secondary amines to nitrones by simulation of flavoenzymes. The third section describes the simulation of the function of cytochrome P-450 with low-valent ruthenium complexes and peroxides. Biomimetic ruthenium-catalyzed oxidations of tertiary amines, secondary amines, and other substrates such as amides,  $\beta$ -lactams, nitrites, alcohols, alkenes, ketones, and even nonactivated hydrocarbons can be performed selectively under mild conditions. These three general approaches provide highly useful strategies for synthesis of fine chemicals and biologically active compounds such as alkaloids, amino acids, and  $\beta$ -lactams.

**Keywords:** catalysis · oxidations · synthetic methods



BOSS 会議 (Namur)

左より村橋、Smith 教授、Krief 教授、Barton 教授

が、フラビニウムカチオンを触媒として用いると過酸化水素と反応してフラビンパーオキサイドが生成し、さらに基質を酸化する触媒サイクルが成立することがわかりました。

ここで、実際に安定で扱いやすいフラビニウムカチオンを触媒に用いて、過酸化水素で有機物を酸化することに初めて成功しました。生体内では酵素の働きで第二アミンをニトロンに変換することができることから、基質としては第二アミンを選びました。

このフラビニウムカチオンのはたらきを金属触媒でシミュレーションし、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  を触媒に用い、30%過酸化水素水を酸化剤として第二アミンを酸化すると、反応は綺麗に進行しニトロンの新しい合成法が見い出されるこ

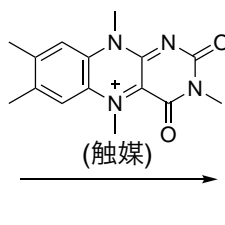
Angew. Chem. の第 1 ページ

れ、*Angewandte Chemie* 誌に書かせていただくことになりました。

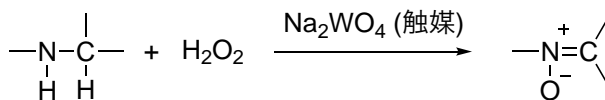
従来誰も成功していなかった、抗生物質の原料となるカルバペネムに官能基を導入する高効率、高選択的な方法を発見しましたが、この反応は高砂香料で工業化され、年 100 トンのアセトキシアゼチジノン (A) が製造され米国のメルク社に輸出されていました。

(4) フラビン酸素添加酵素のシミュレーション

フラビンの反応過程の速度を stopped-flow 法を用いて測定しました。詳細は省略します



フラビニウムカチオン触媒を用いる第二アミンからニトロンの合成反応



金属触媒を用いる第二アミンからニトロンの合成反応

とになりました。このニトロンは有機合成では 1,3-双極子として大変役に立つ化合物であるが、非常に合成しにくいものでした。このことはケミカルレビュー誌 (*Chem. Rev.* 2019, 119, 4684) に記載しました。

このように、酵素の機能を有機分子触媒や金属触媒でシミュレーションすることによって、新規のバイオミメティックな触媒反応を多数発見することができました。

**インタビュアー**：このバイオミメティックという考え方は、生命の中で起こっているのを参考にしながらというイメージなのですが、どこに発想の原点があるのかを知りたいところです。

**村橋先生**：非常に広い範囲です。もともと非常に狭い範囲で化学の分野で始めたのは Breslow 先生でした。いまは、バイオミメティックという言葉は、それ以外にも広く日常生活にも使われるようになりました。

**陪席者（西村）**：ところで、なぜ最初にルテニウムに注目されたのですか。

**村橋先生**：アミンにパラジウムのような金属を作用させると反応します。ところが、アミンとアルコールが共存しているところで、アルコールと反応するのがこのルテニウムなのです。そこでこのルテニウムの研究に入ったのです。オキソフィリシティー（金属元素が酸素原子に対して持つ親和性や結合力の強さを表す化学的性質）が非常に高いのです。

**陪席者（西村）**：それは最初から狙って研究を行われたのですか。

**村橋先生**：いえ、それは偶然見つけました。そういうことをいろいろ見つけたのです。

**インタビュアー**：次は日本化学会についてお伺いします。

## 7. 日本化学会速報誌編集委員長（1994～1998）

**村橋先生**：1994 年に日本化学会速報誌編集委員長を仰せつかりました。私は櫻井先生の後を継ぎました。櫻井先生はずいぶん様々な改革をされていたのですが、国際的に他国の速報誌と対峙していくために速報誌の抜本的改革を行うことにしました。代表的な変更点は 7 つほどありますが、まず 1) **International Advisory Board**、**Honorary Advisory Board** を設定したわけです。それから 2) **Associate Editor** に非常に力を持たせて責任を課することにしました。それまでは編集委員長が論文を通すか通さないかを決定していたのですが、2 名の **Associate Editor** に依頼しそこで判断することにしました。3) 論文形式としてテンプレートを作成して、それを東大の中村栄一氏と辰巳敬氏の協力により、2 ページの投稿フォーマットを指定しました。4) 編集委員長は **Associate Editor** の審査状況を把握して、処理の遅い分野を調べ、各分野による処理時間の差を解消し、審査期間の短縮を行いました。5) グラフィカルアブストラクト（インデックス）を作成し、ネットに公開しました。6) 論文誌の紙が安価なものだったのを、上質紙に変更しました。7) 却下する論文の投稿者に上から目線の失礼な審査意見の送付を停止しました。

## 8. 日本化学会会長に就任して（2000）

**村橋先生**：1999 年 1 月 21 日岡崎廉治日本化学会選考委員会委員長から次期会長に選出されたので受諾するようにとの電話がありました。同じ日に近畿化学協会末次龍司常務理事から近畿化学協会会長に選出されたとの連絡を受けました。重複人事のため近化に連絡し

たところ、舘元会長および園田昇元会長らから日本化学会会長を引き受けるようにとの強い要望があり、岡崎委員長に受諾の電話をしました。近化の会長については企画委員長などをしていたので予想できたのですが、日化に関しては全く想定外でした。

日化では2000年2月21日から1年間会長を務めました。小生にとって2000年は阪大退官1年前の特別な時期で、研究者として重要な年であり極めて多忙になると想像できました。向山光昭元会長からも自分は同様なケースで大変であったと聞いておりました。春季年会で会長講演を行い、総会を開きました。

その後小生は会長として支部訪問などの通常の仕事をこなしていました。日本化学会関係で東京などの国内の会議に出張し、また大阪大学停年退官前の年で、以前から決まっていた60日ほど海外出張しなければならず、実に過酷な日程をこなすことになりました。

**陪席者（植村）**：このとき先生が会長をしておられて、日本化学会125周年記念の事業を立ち上げる時でしたね。

**村橋先生**：私が、その時副会長だった植村先生をその事業設立準備委員会の委員長に指名したんですね。

**陪席者（植村）**：そうでした。

**陪席者（後藤）**：私もそのとき日本化学会の理事を務めていたので大変だったのを知っています。

**村橋先生**：在任中の事項について述べさせていただきます。

①4月11日に加藤紘一国会議員を招き講演をしていただきました。この機会に化学系学協会連合会を発足させることになり、村橋を会長に寺田薬学会会長を副会長にし、さらに政策会議の議長に舘元会長をお願いして運営することになりました。具体的には、加藤氏の力添えにより各学協会から要望の多かった



村橋研究室同窓会 2000年3月

オーバーヘッドが科学研究費に加算されることになりました。なお、5 学協会の会員数は 158674 人であると伝えると加藤氏はその数に驚いておられました。これを見ると我々の要求の伝え方のポイントが浮かび上がっているように思えました。

②日本化学会の速報誌編集委員長（1994～1998 年）や日本化学会会長（2000 年）として苦勞したことから、学術会議の 18 期の会員として英文誌に関する我が国の学術情報発信についての研究連絡会議を立ち上げた訳です。多くの学会の専門家を集めて検討して、学術会議から「我が国の学術情報発信の推進について」の「要望」（西田篤弘委員長）を提出しました。その結果、2004 年 3 月 19 日に「グローバルな情報発信機能の強化に向けて」のシンポジウムが学術会議で開催されました。ここで私は「我が国の欧文誌の現状と問題点」の講演をしました。この時石川明文科省学術振興局長の求めに応じて自分の講演に用いたパワーポイントの原稿を提供しました。これらを契機に英文誌アーカイブ作成費用として日本化学会が文科省の支援 3100 万円を獲得することができました。ちなみに、これまで日本化学会には 700 万円が助成されていました。なお、内容は情報管理という雑誌（2004, 47(3), 149-154）に記録が残っています。

③ 2000 年化学系学協会と経産省が協力して「グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク」を設立しました。その記念会シンポジウムが東京で開催されましたが、日本化学会会長として記念講演を行いました。

④ 日本化学会は白川教授のノーベル化学賞受賞を記念して福井謙一教授、白川英樹教授



白川教授ノーベル化学賞受賞記念  
前列左より村橋、白川教授、岩村次期会長  
後列左より戸村常務理事、岡崎副会長

を日本化学会正面玄関にノーベル化学賞受賞者として顕彰することにしました。

⑤ 従来からの約束に従って、有機金属国際会議（上海）、フランスのミレニアムシンポジウム（パリ）、ロッシュ社（スイスバーゼル）、シカゴ大学、ブラウンシンポジウム（パデュウ大学）、韓国化学会会議（釜山）、主要化学会会長会議（ワシントン）、環太平洋国際会議（ハワイ）、Breslow シンポジウム（ニューヨーク）に出かけて講演し親交を深めました。振り返るとかなり過酷な日程でありました。中でも環太平洋国際会議（ハワ



Pacifichem 2000

左より Hawaii 州知事、米国化学会、  
日本化学会、オーストラリア化学会、  
ニュージーランド化学会各会長

イ) は日本が主催国で会長として種々の会議  
に出席しました。



環太平洋国際会議懇親会にて  
Olah 教授, Breslow 教授と



Purdue 大学にて  
根岸教授、Brown 教授夫妻と



Chicago 大学にて  
Bosnich 教授、Eaton 教授と

## 9. フンボルト研究賞受賞 (Humboldt Research Award) (2002~2005)

村橋先生：Mainz 大学の Jun Okuda 教授から  
の Humboldt 賞のドイツへの招致については、  
審査を受けて通ったのですが、大阪大学退官  
後でないと無理であると考えていたので、  
2001 年の退官後に申請を受理していただき  
ました。

2002 年、2004 年、2005 年に分割してドイ  
ツに行くことができました。この間 Mainz 大  
の Okuda 研究室を拠点として、ドイツの大学、



Max Planck 研究所にて (Mullheim)  
左より Reetz 教授、村橋、所長、  
Fürstner 教授と



奥田研究室メンバーと (Mainz)  
後列右より 4 人目 奥田教授



学士院賞受賞式

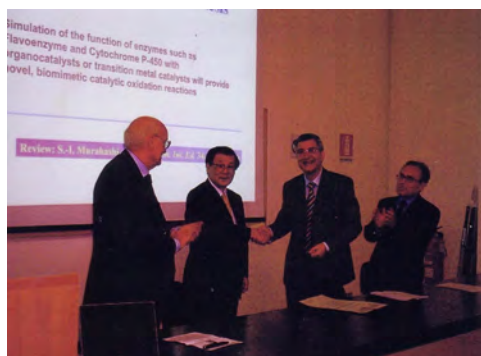
研究所 13 ヶ所を訪れ、講演し交流を深めました。

#### 10. 日本学士院賞受賞について (2010)

村橋先生：2010年6月21日、日本学士院で学士院賞の授賞式が行われ、その後皇居での宮中茶会に招かれ、両陛下や秋篠宮ご夫妻をはじめ皇族の方々と非常に印象深いひと時を過ごしました。



岡山にて  
大寺教授、Maiorana 教授と



南方—Avogadro 賞授賞式 (Bari)  
Natile イタリア化学会会長、Florio 教授と

#### 11. 岡山理科大における 12 年間 (2013)

村橋先生：2001年3月に大阪大学を定年退官後、直ちに岡山理科大学の客員教授としてお世話になり、2013年3月退職するまで12年間、岡山理科大のご協力により、研究、教育を行う事ができました。この間、大寺純蔵教授には大変お世話になりました。上海、北京からの博士研究員や企業から派遣され博士号を取得した方たちと研究を楽しみました。フンボルト賞や南方—アボガドロ講演賞を頂いたことを契機として、また多くの国際会議で講演を依頼され、いろいろな人たちと交流できました。

#### 12. National Taiwan University の講座教授としての滞在 (2014)

村橋先生：2014年4月から1か月間、台湾国立大学の講座教授として同大学の T.Y. Luh 教授に招かれ滞在しました。毎週水曜日の 15 時から「Organometallics in Organic Synthesis」の 100 分講義を計 6 回行いました。学生たちは非常に優秀で、休憩時間は質問づけでした。幸い teaching assistant として優秀な Dzen 君がついてくれて学生へのプリント配布などをしてくれました。



Luh 教授ご夫妻と

### 13. ST（サステナブルテクノロジー）研究会 （2003～2025）

村橋先生：最後に ST（サステナブルテクノロジー）研究会を紹介します。これは、卒業生の方々から勉強し、情報交換し、人の輪を広げる機会を作ってほしいと要望があり、幹事を引き受けていただいた方々と相談し、2003年11月29日大阪大学待兼山会館で23人が参加し村橋塾が発足しました。その後、名前を村橋塾から ST 研究会に変更しました。毎回2名ずつ講演され、第20回からは3人に増員し、会社から来た人を含めて合計109名の方々から実に広範囲の活力のある講演を聞くことができました。講演の後は毎回30人くらい集まって食事を共にしながら懇親できました。しかし、今年（2025年）でその親睦を終わりにしました。

陪席者（植村）：今年の10月18日に45回目を開催されたのですね。

村橋先生：このときも自分が講演をしたのです。これを続けるには自分が講演しないといけなかったのです、30分ほど。

陪席者（今田）：45回全部まず先生が最初に話題提供していただきました。

村橋先生：テーマは電気自動車、廃プラスチック、AI だったりしました。

インタビュアー：最後に今後の若い人たちにアドバイスをお願いします。

村橋先生：研究は平常心でコンスタントにやるのが大事だと思います。乱れないこと。ぼくの研究もだいたい10年単位で行っていますから。いつも日が当たっているように見えますが、例えばフラビンの研究も始めてから10年かかっています。こつこつやっていると珍しいことがあって新しい切り口が見つかります。だから若い人はあまり流行を追いかけるのではなくて、何か一つ自分の思うことをすることです。

インタビュアー：本日は先生の体調の優れないなか、貴重なお時間をお取りいただき、非常に貴重なお話をお聞かせいただき誠にありがとうございました。



第45回 ST 研究会（2025年10月18日，大阪科学技術センター）



インタビュー後

左より 西村、後藤、宮村、村橋先生、植村、今田