

Ph.D. 辻 二郎氏及び理学博士鈴木 章氏の

「パラジウム触媒を活用する新有機合成

反応の研究」(共同研究) に対する授賞

審査要旨

有機化学の分野では、我々の生存に必須な機能をもつ有機化合物、とりわけ付加価値の高い医薬、農薬に加え、磁気材料、電子材料などを従来より精密で、また環境に悪影響を与えない、調和した化学反応によって合成する試みが盛んに行われている。目的とする性質や機能をもつ物質だけを選択的に合成し、かつ、資源、環境面から有利で、従来法の枠を超える新しい化学合成の確立がその重要課題であり、基礎的でユニークな考えに基づく独創的な研究が強く望まれている。

このような化学合成の中でも特に炭素—炭素結合の生成は最も重要、かつ基本的な合成手法であるが、これを達成するための有用な手段として、従来はマグネシウムを用いるグリニヤール反応などが広く利用されていたが、現在では特に微量の金属を使用する効率のよい触媒反応が要求され、コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニ

ウムなどの遷移金属触媒を用いる研究が非常に活発に行われている。多くの遷移金属が利用されている中で、パラジウムは、炭素—炭素結合生成反応を中心に多種多様な合成反応の触媒として用いられ、他の金属の追隨を許さない優れた有用性を示すとの評価が確立している。この目覚ましく発展したパラジウム触媒の研究は、辻氏による炭素—炭素結合生成反応の発見に基づく先駆的研究と、鈴木氏の開発した簡便でかつ卓越した芳香環同士のカップリング反応(結合生成反応) に関する画期的研究とによって完成した共同研究で、国内はもとより国際的に高く評価されている。以下に両氏の研究の概要を述べる。

辻氏はそれまで二重結合、三重結合の水素添加用の固体触媒に利用されるに過ぎなかったパラジウムの用途を一変させて、全く未開発であったパラジウム触媒を用いる炭素—炭素結合を生成する反応を四〇年前に世界で最初に発見した。有名なグリニヤール試薬は量論的試薬であるが、一方、これらと全く異なり、パラジウム錯体は、微量を用いるだけで反応が円滑に進行する。辻氏のこの極めて有用な先駆的研究成果は、その後広く国内外でこの分野の研究が爆発的に展開される端緒を拓いた。この大きな貢献から、同氏は「有機パラジウム化学の生みの親」と讃えられている。

辻氏は、さらに次々と多くの優れた新触媒反応を発見し、カルボ

ニル化反応の拡大、マロン酸エステル、 $\beta$ -ケト酸エステルの古典的化学を新世代の化学へと発展させ、さらに不安定化合物合成に適したアリル保護基を開発するなど優れた成果を挙げた。これらの触媒反応の多くは、操作が容易で特に穏やかな中性条件下で進行するので、時代の要望を充たす理想的反応であることが特徴である。

鈴木氏は多年にわたる有機ホウ素化合物の基礎研究の成果を発展させ、一九七九年に芳香族ボロン酸と各種芳香族ハロゲン化物とをパラジウム触媒と塩基の存在下、直接結合させる、いわゆるクロスカップリング反応を発見した。

この反応は「鈴木反応」と呼ばれ、芳香環—芳香環のカップリング反応への応用のみならず、各種の有機ホウ素化合物と有機求電子試薬とのクロスカップリング反応により、各種の炭素—炭素結合生成に利用できるなど、他の合成法に見られない重要な特徴をもっている。この反応の長所は原料が容易に入手でき、水に安定で、温和な条件下で反応し、官能基を持った化合物でも利用可能であり、反応が立体および位置選択的に進行し、立体障害の影響を受け難い点等を挙げることができる。さらに用いる触媒量が少なく、また、ホウ素化合物の毒性が低いことに加え、反応終了後、無機ホウ素化合物の除去が容易であるなど有機合成上優れた利点をもっている。

「鈴木反応」は、上記の特性から他の方法の追隨を許さないもの

として、実験室で行われる複雑な構造の天然物合成のみならず、医薬品などのファインケミカル製造や多用途複合材、伝導ポリマー、発光高分子製造などの高分子化学工業の領域においても広く用いられており、その有用性は世界的に評価されている。

以上、現代の有機合成化学に求められている種々の厳しい要望を充たし、汎用されるようになったパラジウム触媒反応の研究において、辻、鈴木両氏が基礎研究を発展させて新しい分野を拓くことにより、有用性の極めて高い有機合成化学の方法論を大成した貢献は、国内外で極めて高く評価されている。

#### 辻 二郎氏 主要論文

1. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, Reaction of Olefin-Palladium Chloride Complex with Carbon Monoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4851-4853.
2. J. Tsuji, J. Kiji, S. Inamura, M. Morikawa, Catalytic Carbonylation of Allylic Compounds with Palladium Chloride, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4350-4353.
3. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, Reaction of  $\pi$ -Allylpalladium Chloride with Nucleophiles, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, *6*, 4387-4388.
4. J. Tsuji, H. Takahashi, Reactions of Cyclooctadiene-Palladium Chloride Complex with Ethyl Malonate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3275, *ibid.*, **1968**, *90*, 2387-2392.
5. J. Tsuji, Carbon-Carbon Bond Formation via Palladium Complexes, *Accounts Chem. Res.*, **1969**, *2*, 144-152.
6. J. Tsuji, Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes,

- Pure & Appl. Chem.*, **1971**, *2*, 107-119.
- J. Tsuji**, T. Yamakawa, A Convenient Synthetic Method for the Preparation of 1-Olefin by Palladium-Catalyzed Hydrogenolysis of Allylic Acetates with Ammonium Formate, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 613-616.
  - J. Tsuji**, I. Shimizu, Palladium-Catalyzed Decarboxylation-Dehydrogenation of Allyl  $\beta$ -Keto Carboxylates as Novel Synthetic Method for  $\alpha$ -Substituted  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *105*, 5844-5846.
  - J. Tsuji**, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, Allylic Carbonates; Efficient Allylating Agents of Carbonylcompounds in Palladium-Catalyzed Reactions under Neutral Conditions, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 1523-1529.
  - H. Katohka, T. Yamada, K. Goto, **J. Tsuji**, An Efficient Synthetic Method of Methyl Jasmonate, *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 4107-4112.
  - I. J. Nokami, T. Mandai, H. Watanabe, H. Oyama, **J. Tsuji**, The Palladium-Catalyzed Directed Aldol Reactions of Allyl  $\beta$ -Keto Carboxylates under Neutral Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4126-4127.
  - T. Mandai, T. Matsunoto, K. Kawada, **J. Tsuji**, Novel Method for Stereospecific Generation of Natural C-17 Stereochemistry and Ether C-20 Epimer in Steroid Side Chain by Palladium-Catalyzed Hydrogenolysis, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 475-486.
  - J. Tsuji**, T. Mandai, Palladium-Catalyzed Hydrogenolysis of Allylic Compounds with Various Hydrides, *Synthese*, **1996**, 1-24.
- Cross-Coupling of (2-Ethoxyvinyl) boranes with Aryl and Benzyl Halides. A New Method for Conversion of Organic Halides into Aldehydes with Two More Carbon Atoms, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 2117-2120.
  - N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, and **A. Suzuki**, Novel and Convenient Method for the Stereo- and Regiospecific Synthesis of Conjugated Alkadienes and Alkenynes via the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of 1-Alkynylboranes with Boronoalkenes and Bromoalkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 972-980.
  - Y. Satoh, H. Serizawa, S. Hara, and **A. Suzuki**, A Stereospecific Synthesis of (2)- $\delta$ -Halo- $\gamma$ ,  $\delta$ -unsaturated Ketones via Haloboration Reaction of Terminal Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5225-5228.
  - A. Suzuki**, New Application of Organoboron Compounds in Organic Synthesis, *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 629-638.
  - Y. Satoh, H. Serizawa, S. Hara, and **A. Suzuki**, A Formal Carboboration Reaction of 1-Alkynes via Haloboration and its Application to the Di- and Trisubstituted Alkene Synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 1811-1814.
  - N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, and **A. Suzuki**, Palladium-Catalyzed Inter- and Intramolecular Cross-Coupling Reactions of B-Alkyl-9-BBN Derivatives with 1-Halo-1-Alkenes or Haloarenes. Syntheses of Functionalized Alkenes, Arenes, and Cycloalkenes via a Hydroboration-Coupling Sequence, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 314-321.
  - Y. Satoh, T. Toyano, S. Hara, and **A. Suzuki**, A New Synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Esters by the Highly Chemoselective Reaction of B-Indo-9-BBN-Ethoxyethyne Adduct with Aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5153-5156.
  - N. Yamashina, S. Hyuga, S. Hara, and **A. Suzuki**, Stereospecific Synthesis of  $\beta$ -Mono- and  $\beta$ ,  $\beta$ -Disubstituted  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Esters Using

鈴木 博史 井藤 雅文

- A. Suzuki**, Organoborates in New Synthetic Reactions, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*, 178-184.
- K. Maeda, N. Miyaura, H. Suginome, and **A. Suzuki**, Palladium-Catalyzed

- Haloboration, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 6555-6558.
10. S. Hara, K. Kishimura, and A. Suzuki, Direct Synthesis of Carboxylic Acids from Organoboranes, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 6356-6360.
  11. A. Suzuki, Synthetic Studies via the Cross-coupling Reaction of Organoboron Derivatives with Organic Halides, *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, *63*, 419-422.
  12. T. Ohe, N. Miyaura, and A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organoboron Compounds with Organic Triflates, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 2201-2208.
  13. T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaura, and A. Suzuki, Palladium(0)-Catalyzed Thioboration of Terminal Alkynes with 9-(Allylthio)-9-BBN Derivatives: Stereoselective Synthesis of Vinyl Sulfides via the Thioboration-Cross-Coupling Sequence, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7219-7225.
  14. I. D. Gridnev, N. Miyaura, and A. Suzuki, Convenient One-Pot Synthesis of Vinyl Sulfides from Thioalkynes via a Catalytic Hydroboration-Coupling Sequence, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 5351-5354.
  15. T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, and A. Suzuki, Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11018-11019.
  16. T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, N. Miyaura, and A. Suzuki, Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes with Tetrakis (alkoxo) diborons: An Efficient and Convenient Approach to *cis*-Bis (boryl) alkenes, *Organometallics*, **1996**, *15*, 713-720.
  17. A. Suzuki, Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995-1998, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *576*, 147-168.

## 工学博士藤嶋 昭氏の「半導体光触媒反応の研究」に対する授賞審査要旨

藤嶋 昭氏が一九六〇年代の後半に酸化チタン電極を用いて示した半導体光触媒電極反応は、光エネルギーから化学エネルギーへの変換法の一つとしての位置付けと同時に、植物の光合成反応をモデル化して再現したのもとしても評価されている。特に一九七二年 *Nature* に発表した酸化チタン電極を用いる水の光分解による水素生成反応は太陽エネルギーの化学的変換法として注目された。

一九七〇年代の後半から同氏は、この半導体光電極の基礎概念を、種々の固液界面、あるいは固気界面における光化学現象全般へと発展させ、光機能界面化学という新しい学問領域、特に酸化チタン光触媒を開拓し環境改善に大きな寄与をおこなった。

すなわちこの効果を利用して、室内のホルムアルデヒドなどの有機物を除去する方法や環境ホルモンなどの環境汚染物質を太陽光により分解する材料など、生活環境から地球環境に至るまで、様々な環境の浄化に寄与する材料を開発している。さらに光照射された酸化チタン表面が超親水性効果を示すことを発見し、その理論的検討