

第7回グリーン・サステイナブル ケミストリー賞

近藤 輝幸 氏

京都大学大学院工学研究科 科学技術振興教授

「低原子価ルテニウム錯体触媒によるアルケンの高度分子変換手法の開発」

「副生成物を排出せず、“欲しいもの”だけを高い原子効率で選択的に合成する」、また「有機資源の高度分子変換により、新物質・新材料を創製する」ことは、環境・資源問題に直面した21世紀の社会の持続的発展のために必要不可欠であり、環境に負荷を与えることなく新物質、新材料を生産できる新世代触媒的有機合成プロセスの構築が社会的に強く要請されている。中でも、重要な有機資源であるアルケンの高度分子変換手法の一つである異種アルケンの共オリゴメリゼーションは、有機合成化学が発展した今なお極めて困難な研究課題であるが、クロスカップリング反応等で問題となる無機塩等の廃棄物を一切副生せず、中性条件下、原子効率 100% で進行する環境にやさしい理想的な炭素-炭素結合生成・炭素骨格構築反応である。

受賞者は、低原子価ルテニウム錯体触媒を環境調和型触媒に位置づけ、この困難な研究課題に挑戦した。まず受賞者が 1999 年に独自の手法で初めて合成した0価ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ [cot = 1,3,5-cyclooctatriene, dmfm = dimethyl fumarate] に特徴的な触媒機能の開発を行った結果、まず2-ノルボルネン類とアクリル酸誘導体との高位置および立体選択的共二量化反応が進行し、対応する *exo-trans*型の共二量体が高収率で得られることを見出した。また $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ 錯体触媒を第一級アルコール共存下で用いることにより、スチレン類の特異な *head-to-head* 二量化反応が進行し、対応する (*E*)-1,4-ジアール-1-ブテンが高収率かつ高選択的に得られた。本触媒系は、スチレン類とエチレンとの高選択的鎖状共二量化反応にも高活性を示し、対応する (*E*)-1-アール-1-ブテンが高収率で得られた。さらに、 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ 錯体が、2種類および3種類の異なるアルケンを識別し、これらアルケン同士を位置および立体選択的に結びつけた共二量体および共三量体を与える高機能性触媒であることを明らかにした。具体的には、電子豊富な*N*-ビニルアミド、電子不足のアクリル酸エステル、そして電子的に中性のエチレンという3種類のアルケンの高原子効率的共オリゴメリゼーションによるエナミド類の新合成法の開発に成功した。異なる物質を化学的に結合させようとした場合、目的とする物質以外にも多岐にわたる異性体が同時に得られるのが一般的であるが、本反応では、目的とする一種類のエナミドのみが、原子効率 100%で無駄なく得られることから、実用的で波及効果の高い革新的技術である。

遷移金属錯体触媒を用いる異種アルケンの共オリゴメリゼーションは、紙に書いてみると非常に単純で基本的な反応であるが、世界中の多くの著名な化学者がこのテーマに取り組んでいるように、依然として高難度の研究課題である。受賞者の研究成果は、副生成物、廃棄物をゼロにし、省資源・省エネルギーを可能とする21世紀の有機合成化学が目指す GSC に大きく貢献するものである。