HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	銅触媒による有機ホウ素化合物の新合成法とメカノ応答性をもつ発光性金錯体の開発
Author(s)	伊藤, 肇
Citation	化学と工業, 67(3), 201
Issue Date	2014-03-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/59309
Type	article
File Information	Ito-2.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　術　賞〔有機化学系分野（基礎及び応用）〕

伊藤　肇 氏　北海道大学教授（大学院工学研究院）　博士（工学）

銅触媒による有機ホウ素化合物の新合成法とメカノ応答性をもつ発光性金錯体の開発

Development of Novel Copper-Catalyzed Synthesis of Organoboron Compounds and Luminescence Gold Complexes with Mechanical Response Properties

遷移元素の右端に位置する第11族元素は，金属の単体が比較的安定であることから，昔から貨幣や装飾品として広く利用されている元素である。しかしこれら人類にとって「顔見知りの」元素は，錯体などの化合物になると全く別の姿を現し始める。伊藤肇氏は，第11族元素である銅化合物と金化合物に着目して研究を行い，有機合成化学と機能性化学の両面で先駆的な成果を挙げた。伊藤氏は，まず銅触媒による有機ホウ素化合物の新しい合成法の開発に取り組み，過去には難しかったホウ素基の求核的な導入反応に成功し，これを利用してキラルな有機ホウ素化合物の新しい選択的な合成方法を開発した。さらに新しい構造をもつアリール金イソシアニド錯体を合成し，機械的刺激によってその発光性が変化する性質である発光性メカノクロミズムと，機械的刺激による自発的単結晶–単結晶相転移という過去に報告例のない全く新しい特性を見いだした。

1. 銅触媒による有機ホウ素化合物の新しい合成法の開発

有機ホウ素化合物は，有機合成試薬として極めて有用な化合物である。さらに最近では，有機化合物そのものが，医薬品や機能性有機材料として有用であることが明らかにされている。有機ホウ素化合物を合成する手法は様々なものが知られているが，ホウ素置換基を基質へ求核的に結合させる型の合成反応は難しいとされていた。この型の反応では，既存の合成法では難しい有機ホウ素化合物の合成が可能になることが予想されていたものの，長い間，実用化されていなかった。伊藤氏は，2000年に銅(I)触媒を用いたジボロン化合物をホウ素化剤とするα, β–不飽和カルボニル化合物の求核的ホウ素化反応を世界で初めて報告し，これを手がかりに，有機ホウ素化合物の新しい合成法を数多く開発することに成功した。伊藤氏はまず，アリルエステル型基質に対する銅(I)触媒によるホウ素化反応が立体選択性と官能基許容性を伴って効率よく進行し，対応するアリルホウ素化合物を収率よく与えることを明らかにした。この反応を利用して，官能基を含有する光学活性アリルホウ素化合物など，これまで合成が困難であった様々なキラル有機ホウ素化合物の合成を可能とした。さらに伊藤氏は，銅(I)触媒系に不斉二座ホスフィン配位子を組み合わせることで，光学活性アリルホウ素化合物の触媒的不斉合成に成功し，加えてメソ型基質の不斉非対称化反応を報告した。また伊藤氏は，同様の触媒系において，脱離基のγ位にシリル基や芳香族基を含むアリル型基質を用いると，光学活性ホウ素置換環状化合物が高エナンチオ選択的にかつ，高収率で得られることを見いだした。さらにプロトン源存在下で反応させることによって，1,3–ジエン，1,3–エンインに対する不斉ヒドロホウ素化にも成功した。伊藤氏はこれらの銅(I)触媒による新しいホウ素化反応の開発を進めていくなかで，ラセミ混合物からラセミ化を伴うことなく，2つのエナンチオマーからそれぞれ別の反応機構で進行するエナンチオ選択的ホウ素化反応を見いだした。この反応は「直接エナンチオ収束反応」の人工触媒による初めての例であり，触媒的不斉合成における新しい反応概念を見いだしたと言える。伊藤氏が開発した銅(I)触媒を用いるホウ素化の方法は，有機ホウ素化合物を合成する強力な方法として多くの研究者に大きなインパクトを与え，関連した研究が国内外で実施されている。

2. メカノ応答性をもつ発光性金錯体

発光性メカノクロミズムとは，ある化合物に「こする」「引っ掻く」といった機械的刺激を与えた場合，フォトルミネッセンスなどの発光特性が変化する性質のことである。伊藤氏は触媒反応開発の過程で，ペンタフルオロフェニル基をもつ二核金イソシアニド錯体が顕著な発光性メカノクロミズム特性を示すことを見いだした。さらにこの現象は，固体をすりつぶすことにより，その構造が結晶からアモルファスへと変化し，そのアモルファス構造のなかで，金原子間の相互作用が生じ，その影響で発光のメカニズムが大きく変化したものであることを明らかにした。加えて伊藤氏は，よりシンプルな構造を持つフェニル金(I)フェニルイソシアニド錯体も，発光性メカノクロミズム特性を持つことを明らかにしたが，この錯体の場合には，単結晶の表面に小さな機械的刺激を与えると，初めに生じた微小な構造の変化が，時間とともに結晶全体に伝搬し，しかもその構造変化が単結晶–単結晶相転移で進行することを見いだした。単結晶X線構造解析によって，この相転移は，弱いCH/π相互作用によって構成された準安定な結晶から，金原子間相互作用をもつ熱力学的に安定な結晶への変化であることを明らかにした。

以上のように，伊藤肇氏は，有機合成化学から機能性材料の分野まで幅広く研究を行い，それぞれの研究分野において独創的な成果を上げており，国内外から高く評価されている。よって，同氏の研究業績は日本化学会学術賞に値するものと認められた。