

# 日本化学会賞

根岸 英一 氏 [パーデュー大学教授 (理学部化学科)  
理学博士]



## (業績) 有機ジルコニウム化合物およびパラジウム触媒を用いた新規有機合成反応の研究

(Studies on Novel Organic Synthetic Reactions Using Organozirconium Compounds or Palladium Catalysts)

根岸英一氏は、複雑な有機化合物の合成に用いる有機金属化合物が主にマグネシウムやリチウム等を含むものに限られていた時代に、いち早く他の多くの典型及び遷移金属を含むものも有用な試薬、中間体として使用できるという信念に基づき、ボロンアート錯体、有機アルミニウム、そして、特にパラジウムやジルコニウムを含む広範囲な有機金属化合物の探索開発と応用にきわめて先駆的な貢献を果たした。以下に同氏の研究業績の概要を紹介する。

### 1. ジルコニウム等の前周期遷移金属を含む有機金属化合物を用いた探索開発応用研究

根岸氏はジルコニウムが比較的安価かつ大量に存在するにも関わらず、ヒドロジルコネーションを例外として、ほとんど全く有機合成に使用されていなかったことに着目して、その系統的な探索開発研究に着手した。立体および位置選択的にアルケニルジルコニウム体がアセチレンのヒドロジルコネーションで得られるが、その求核試薬としての反応性がきわめて低いことに着目し、それを克服すべくニッケル及びパラジウム触媒を用いたクロスカップリングを開発した。これが後の多くのジルコニウムを用いた炭素-炭素結合生成反応開発のきっかけとなった。同氏は更にきわめて独創的なアセチレンのジルコニウム触媒によるカルボアルミネーションを発見開発した。今日では[根岸カルボアルミネーション]として世界的に広く知られ、テルペンカロテン類を含む多種の天然物の高度選択的合成に用いられている。数十を越える複雑な天然物がすでに合成された。

同氏はジルコニウムが四価の化合物のみならず、二価体も容易に生成することに着目して、系統的な研究をいち早く着手した。このきっかけとなったのが、エンイン等のヒシクロ化反応の開発で、その後の世界諸国でのこの分野の研究発展のきっかけとなった。同氏のこの分野のいくつかの報文は米国での過去数年間の有機部門でもっとも多く引用されたものの1つである。合成上の有用性は複雑な天然物合成への応用ですでに実証されている。同氏は更に基礎的な観点からオレフィンジルコノセンの生成反応の開発と機構研究、X線による最初の構造解明、 $\pi$ -置換反応、 $\sigma$ -環拡大反応、 $\sigma$ -結合とのメタセシス反応、 $\beta$ -脱離によるアリル誘導体の酸化的付加反応、さらには環拡大で得られるジルコナシクロペンタン・ベンテン類の環縮小、 $\pi$ -化合物の置換反応、骨格転換、二重結合転移、 $\sigma$ -結合間のメタセシス等等、数多くの新反応を発見した。更に同氏はこれらの素反応が、触媒的に用いられることを種々の場合に示し、ジルコニウムの有機合成上の有用性を揺るぎないものとした。シクロロジルコノセンのブチルリチウム処理で得られる化合物は[根岸試薬]として知られ広く使われている。

同氏は更に四価のジルコノセン体と $\beta$ -C-H活性化で得られる二価体間のきわめて微妙かつ複雑な関係を明らかにし、バイメタリックなC-H活性化反応を解明した。これらの基礎研究に基づいて最近に長年の懸案であったジルコニウム触媒を用いたオレフィンの不斉カルボアルミネーションを開発した。

### 2. パラジウム等の後周期遷移金属を用いた新規合成反応の開発

根岸氏の化学界への最も重要な貢献は氏のパラジウムを触媒としたクロスカップリング、Heck反応を用いたカルボパラデーションとHeck反応を越えたカルボパラデーションを含むタンデム及び、カスケード反応、特に、独創的なアシルパラデーションの開発といえる。これらの反応はすでに揺るぎのないものとなったクロスカップリングを含めて二十一世紀の有機合成を代表するものであると考えられる。ニッケルに比べ選択性より広い有機基に適用できること、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム、ホウ素、スズなどの多種の金属を用い得ること、パラジウムと亜鉛の両者を併用したダブルメタル触媒などを先駆的に示した。亜鉛などを用いたカップリング反応は[根岸カップリング]として広く用いられている。

以上のように根岸英一氏は、各種の典型金属及び遷移金属が、それぞれに固有に有機合成上有用であり、更に各種金属間の相互作用を適切に用いることにより、有用性は飛躍的に拡大することを先駆的に示し、同氏の開発した各種の反応及び試薬は各種有機化合物特に生理薬理活性をもつ化合物合成に重要不可欠なものとなった。同氏の基礎から応用までを含む広範囲に亘る研究は国際的に高い評価を受けている。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。