

日本学士院賞 受賞者

村井眞二



専攻学科学目 応用化学

生年 昭和十三年 八月
略歴 昭和三十六年 三月
同 四一年 三月
同 四一年 三月
同 四一年 三月
同 四一年 四月
同 四八年 六月
同 六二年 八月
平成一四年 四月
同 一四年 四月
同 二二年 四月

大阪大学工学部応用化学科卒業

大阪大学大学院工学研究科博士課程修了

工学博士

大阪大学工学部助手

大阪大学工学部助教授

大阪大学工学部教授

大阪大学名誉教授

科学技術振興機構 SUTイノベーションプラザ大阪館長

奈良先端科学技術大学院大学理事・副学長（現在に至る）

日本学士院賞 受賞者

村 橋 俊 一
むら はし しゅん いち



専攻学科目 有機合成化学・有機金属化学

生 年 月 昭和十二年 五月

略 歴 昭和三十六年 三月 大阪大学工学部応用化学科卒業

同 三十八年 三月 大阪大学大学院工学研究科修士課程修了

同 三十八年 四月 大阪大学基礎工学部助手

同 四十二年 五月 工学博士

同 四十七年十一月 大阪大学基礎工学部助教授

同 五十四年 四月 大阪大学基礎工学部教授

平成十三年 四月 大阪大学名誉教授

同 一十三年 四月 岡山理科大学客員教授（現在に至る）

工学博士村井眞二氏及び工学博士村橋俊

一氏の「遷移金属分子触媒による有機化合物の骨格形成法と修飾法の開拓」(共同研究) に対する授賞審査要旨

遷移金属元素は典型元素にない酸化還元能や配位能など様々な化学

的特性を有している。とくに適切な遷移金属分子触媒を設計することにより、有機化合物中の特定の化学結合の切断と形成の過程を、円滑かつ反復して促進することができる。村井、村橋両氏はこれらの遷移金属の特性を縦横に活用し、従来の有機化学では困難であった物質変換を行うための新しい原理と手法を提起し、原子効率の高い分子変換法を多く開拓した。すなわち、ルテニウムをはじめとする遷移金属を含む分子触媒を用いて、反応性に乏しい¹⁾炭素-水素結合の活性化を実現するとともに、種々の反応活性種の創成による新しい分子変換法を開拓し、当該分野の学術を大いに進展させた。また、これらの新手法は生理活性物質や機能性物質の化学合成に広く応用され、産業技術の発展にも貢献した。この研究成果は省資源・環境低負荷型の物質変換を可能とし、将来の持

続可能な社会の形成に向けた方向を示すものである。

村井眞二氏は、新触媒反応の研究を通じて、従来不可能視されてきた炭素-水素結合を有機合成化学に利用する実践的手法に道を拓いた。これにより、従来、入手は容易だが、非極性な単純構造ゆえに反応しないと考えられていた多くの化合物を価値ある物質へ高効率で変換できるようになった。新しい型のルテニウム錯体触媒を用いること、さらに反応基質については触媒中心へ分子内配位を可能にすべく分子設計することが成功の鍵となった。

同氏はルテニウム錯体を触媒に用いて、様々な芳香族ケトンとオレフィン類を反応させて、高収率かつ高選択的に芳香環アルキル化体を合成する方法を見出した。反応効率はきわめて高く、多くの場合生成物の収率は定量的である。本手法はケトン以外に、様々な芳香族化合物など広範囲に適用可能であり、一般性の高い反応へと展開された。この触媒反応は多段階機構を経て進行する。古く一九六〇年代から炭素-水素結合を利用する際に、触媒サイクルの最初の段階である金属による炭素-水素結合切断が最も困難である、と考えられてきた。三〇年のち村井氏は、詳細な実験によりこの作業仮説が誤りであることを示し、触媒サイクルの最後の段階を円滑に進行させることこそ最重要であることを明らかにした。この新しい指導原理の提案により、この分野の研究は飛躍的な発展を遂げるこ

になった。村井氏は、さらに多様な新規変換反応を見出し、有機合成化学における分子変換法の新しい流れを作った。

村橋俊一氏は酵素を範とする環境調和型の酸化触媒ならびに酸・塩基代替中性触媒に関する新しい概念を提起し、これに基づく多様な新形式の触媒反応を開拓した。酸化反応は有用物質の化学合成の基本であり多くの反応が開発されているが、しばしば金属酸化物やハロゲン化合物などが依然として用いられており、その廃棄物処理が問題となっている。村橋氏は環境調和型の酸化反応を可能にすべく、独自の視点からシトクロム P₄₅₀ 酵素やフラビン酵素の代謝機能を範として、遷移金属錯体触媒や有機分子ルミフラビン触媒とする新形式の酸化反応を発見した。天然のシトクロム P₄₅₀ の鉄オキソ活性種に対応する人工ルテニウムオキソ活性種をポルフィリンを用いず発生させることに世界で初めて成功し、幅広い基質に活用できる新しい環境調和型の酸化反応を多数開拓した。これにより医薬合成における長年の課題であったβ-ラクタムの効果的な酸化反応を確立し、抗生物質製造の重要な共通中間体の工業的生産に貢献した。また、同氏は金属酵素と有機酵素の代謝機能を相補的に研究するために、フラビン酵素の酸化機構を速度論から研究し、有機触媒ルミフラビンによる酸化反応を発見した。この触媒による常温の酸素酸化は酵素反応に匹敵する高効率な方法であり特筆に値す

る。これらの新形式の酸化触媒反応は学術的に新しい分野を拓くとともに、生物活性物質や化学工業中間体の合成に広く用いられている。

さらに村橋氏は一九七八年パラジウム触媒によるアミンの特異な反応を発見し、その機構を詳しく調べて遷移金属錯体がヘテロ原子のα位のπ-炭素—水素結合を活性化することを明らかにした。これを契機に低原子価のルテニウム化合物などの遷移金属錯体を用い、多くのヘテロ原子化合物のπ-炭素—水素結合を活性化し、炭素—炭素結合形成を行うことが可能となった。従来の強塩基触媒を代替し、中性条件下で反応が進行する。さらに本触媒は強酸、中性の酸・塩基両性触媒としても機能することを見出した。この両性触媒は多段階階合成、さらに自動合成手法に極めて有効である。塩を生成しないプロセスを開拓した画期的研究といえる。

以上のように、村井、村橋両氏は遷移金属元素の化学的特性に着目し、新規触媒を設計、数々の未踏の化学反応を開拓するとともに、その実践的有効性を実証した。研究成果の学術および化学産業技術への貢献は大きく、国の内外から高く評価されている。

村井眞二氏 主要な論文の目録

A 論文

1. Catalytic Reactions with Hydrosilane and Carbon Monoxide. S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 896.
2. Ruthenium-Catalyzed Reaction of 1,6-Dienes with Hydrosilanes and Carbon Monoxide: A Third Way of Incorporating CO. N. Chatani, Y. Fukumoto, T. Ida, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11614.
3. Efficient Catalytic Addition of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds to Olefins. S. Murai, F. Kakuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature*, **1993**, *366*, 529.
4. Catalytic Addition of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds to Olefins with the Aid of Ruthenium Complexes. F. Kakuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, S. Murai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 62.
5. Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Coupling of Heteroaromatic C-H/CO/Olefins. Regioselective Acylation of the Imidazole Ring. N. Chatani, T. Fukuyama, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 493.
6. Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Site-Selective Carbonylation Reactions at a C-H Bond in Aza-Heterocycles. T. Fukuyama, N. Chatani, J. Tsumi, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11522.
7. Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Decarbonylative Cleavage of a C-C Bond of Alkyl Phenyl Ketones. N. Chatani, Y. Ie, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8645.
8. Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Intermolecular Cyclocoupling of Ketones, Alkenes or Alkynes, and Carbon Monoxide. [2+2+1] Cycloaddition Strategy for the Synthesis of Functionalized γ -Butyrolactones. M. Tobisu, N. Chatani, T. Asanumi, K. Amako, Y. Ie, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12663.
9. Carbonylation at sp³ C-H Bonds Adjacent to a Nitrogen Atom in Alkylamines Catalyzed by Rhodium Complexes. N. Chatani, T. Asanumi, T. Ikeda, S. Yoritani, Y. Ishii, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12882.
10. The Ruthenium-Catalyzed Reductive Decarboxylation of Esters: Catalytic Reactions Involving the Cleavage of Acyl-Oxygen Bonds of Esters. N. Chatani, H. Tamamidani, Y. Ie, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4849.
11. Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Coupling Reaction of sp³ C-H Bonds Adjacent to a Nitrogen Atom in Alkylamines with Alkenes. N. Chatani, T. Asanumi, S. Yoritani, T. Ikeda, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10935.
12. Catalytic Carbonylation Reactions of Benzene Derivatives. N. Chatani, A. Kamitani, M. Oshita, Y. Fukumoto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12686.
13. Skeletal Reorganization of Enynes to 1-Vinylcycloalkenes Catalyzed by GaCl₃. N. Chatani, H. Inoue, T. Kotsuma, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10294.
14. A Ruthenium-Catalyzed Reaction of Aromatic Ketones with Arylboronates: A New Method for the Arylation of Aromatic Compounds via C-H Bond Cleavage. F. Kakuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1698.
15. A GaCl₃-Catalyzed [4+1] Cycloaddition of α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds and Isocyanides Leading to Unsaturated γ -Lactone Derivatives. N. Chatani, M. Oshita, M. Tobisu, Y. Ishii, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7812.
16. Ruthenium-Catalyzed C-H/CO/Olefin Coupling Reaction of N-Arylpyrazoles. Extraordinary Reactivity of N-Arylpyrazoles toward Carbonylation at C-H Bonds. T. Asanumi, N. Chatani, T. Matsuo, F. Kakuchi, S. Murai, *J. Org.*

- Chem.*, **2003**, *68*, 7538.
17. Ruthenium-Catalyzed Alkylation of Aromatic Ketones with Olefins: 8-[2-(Trithoxysilyl)ethyl]-1-tetralone. F. Kakuchi, S. Murai. *Org. Synth.*, **2003**, *80*, 104.
18. The Ruthenium-Catalyzed Functionalization of Aryl Carbon-Oxygen Bonds in Aromatic Ethers with Organoboron Compounds. F. Kakuchi, M. Usui, S. Ueno, N. Chatani, S. Murai. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2706.
19. Rhodium-Catalyzed C-H-CO-Olefin Coupling Reactions — A Chelation-Assisted Direct Carbonylation at the Ortho C-H Bond in the Benzene Ring of 2-Arylpyridines. N. Chatani, T. Uemura, T. Asaumi, Y. Ie, F. Kakuchi, S. Murai. *Can. J. Chem.*, **2005**, *83*, 755.
- 他三〇三離
- B** 総説・解説・総合論文
- 遷移金属錯体の化学と不均一系触媒反応—金属クラスターと金属表面との類似点 村井眞一・園田昇・有機合成化学協会誌 **1978**, *36*, 900.
 - 一酸化炭素の反応の型と最近の合成反応 園田昇・村井眞一・有機合成化学協会誌 **1983**, *41*, 507.
 - Silylcobalt Carbonyl and New Catalytic Reactions. S. Murai, Y. Seki. *J. Mol. Catal.*, **1987**, *197*, 207.
 - Catalytic Addition of C-H Bonds to Multiple Bonds. The First Stage. S. Murai. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **1994**, *52*, 992.
 - C-H 結合を直接利用する合成反応 村井眞一・垣内史敏・化学と工業 **1995**, *48*, 178.
 - Donor-Substituted Cyclopropanes. I. Ryu, S. Murai. In "Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)", A. de Meijere, Ed., Thieme, Stuttgart, **1996**, 1985.
 - Catalytic Addition of C-H Bonds to Multiple Bonds. S. Murai, N. Chatani, F. Kakuchi. *Pure Appl. Chem.*, **1997**, *69*, 589.
 - Catalytic C-H/Olefin Coupling. F. Kakuchi, S. Murai. *Acc. Chem. Res.*, **2002**,

35, 826.
他三〇離

村橋俊一氏 出版された論文の目録

▼ 論文

- Palladium Catalyzed Amine Exchange Reaction of Tertiary Amines. Insertion of Palladium(0) into Carbon-Hydrogen Bonds. S.-I. Murahashi, T. Hirano, T. Yano. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 348.
- Ruthenium-Catalyzed Amidation of Nitriles with Amines. A Novel, Facile Route to Amides and Polyamides. S.-I. Murahashi, T. Naota, E. Saito. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7846.
- Ruthenium-Catalyzed Cytochrome P-450 Type Oxidation of Tertiary Amines with Alkyl Hydroperoxides. S.-I. Murahashi, T. Naota, K. Yonemura. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8256.
- Flavin-Catalyzed Oxidation of Amines and Sulfur Compounds with Hydrogen Peroxide. S.-I. Murahashi, T. Oda, Y. Masui. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5002.
- New Aspects of Oxypalladation of Alkenes. T. Hosokawa, S.-I. Murahashi. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 49.
- Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Amides and Lactams with Peroxides. S.-I. Murahashi, T. Naota, T. Kuwabara, T. Saito, H. Kunobayashi, S. Akutagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7820.
- Tungstate-Catalyzed Oxidation of Secondary Amines to Nitrones. α -Substitution of Secondary Amines via Nitrones. S.-I. Murahashi, H. Mitsui, T. Shirota, T. Tsuda, S. Watanabe. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1736.
- Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alkenes to α -Ketols with Peracetic Acid. Simple Synthesis of Cortisone Acetate. S.-I. Murahashi, T. Saito, H. Hanaoka, Y. Murakami, T. Naota, H. Kunobayashi, S. Akutagawa. *J.*

- Org. Chem.* **1993**, 58, 2929.
9. Synthetic Aspects of Metal-Catalyzed Oxidations of Amines and Related Reactions. S.-I. Murahashi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2443.
 10. Ruthenium-Catalyzed Aldol and Michael Reactions of Nitriles. Carbon-Carbon Bond Formation by α -C-H Activation of Nitriles. S.-I. Murahashi. T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, H. Takaya, S. Komiya, Y. Mizuno, N. Oyasato, M. Hirakawa, M. Hirano, A. Fukuoka. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12436.
 11. A New Way for Efficient Catalysis by Using Low Valent Ruthenium Complexes as Redox Lewis Acid and Base Catalysts. S.-I. Murahashi, T. Naota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 1805.
 12. Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Phenols with Alkyl Hydroperoxides. A Novel, Facile Route to 2-Substituted Quinones. S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Miyaguchi, S. Noda. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2509.
 13. Iridium Hydride Complex Catalyzed Addition of Nitriles to Carbon-Nitrogen Triple Bonds of Nitriles. H. Takaya, T. Naota, S.-I. Murahashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4244.
 14. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2599.
 15. Low-Valent Ruthenium and Iridium Hydride Complexes as Alternatives to Lewis Acid and Base Catalysts. S.-I. Murahashi, H. Takaya. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 225.
 16. Flavin Catalyzed Oxidations of Sulfides and Amines with Molecular Oxygen. Y. Imada, H. Iida, S. Ono, S.-I. Murahashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2868.
 17. Transition-Metal-Based Lewis Acid and Base Amphiphilic Catalysis of Iridium Hydride Complexes: Multicomponent Synthesis of Glutarimides. H. Takaya, K. Yoshida, K. Iozaki, H. Terai, S.-I. Murahashi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3302.
 18. Ruthenium Catalyzed Biomimetic Oxidation in Organic Synthesis Inspired by Cytochrome P-450. S.-I. Murahashi, D. Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1490.
 19. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amines with Molecular Oxygen or Hydrogen Peroxide and Sodium Cyanide: sp^3 C-H bond Activation and Carbon-Carbon Bond Formation. S.-I. Murahashi, T. Nakae, H. Terai, N. Komiya. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11005.
 20. Iridium-Catalyzed Reactions of Trifluoromethylated Compounds with Alkenes: A Csp^3 -H Bond Activation α to the Trifluoromethyl Group. Y. Guo, X. Zhao, D. Zhang, S.-I. Murahashi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2047.
- 日** 総説『総説』総論編次
 1. ペンタミン化合物を用いた有機合成反応 村橋俊一「化学の領域」**1977**, 31, 319.
 2. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols. S.-I. Murahashi, T. Naota. In "Advanced in Metal-Organic Chemistry", L. S. Liebeskind, Ed., JAI Press, London, Vol. 3, **1994**, 225.
 3. Transition Metal Catalyzed Oxidations in Organic Synthesis. S.-I. Murahashi, T. Naota. In "Comprehensive Organometallic Chemistry II", E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon Press, Oxford, Vol. 12, **1995**, 1177.
 4. Biomimetic Oxidations Catalyzed by Ruthenium Complexes. S.-I. Murahashi, N. Komiya. In "Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes", B. Meunier, Ed., Imperial College Press, London, **2000**, 563.
 5. Oxidation of Amines, Alcohols, and Related Compounds. S.-I. Murahashi, N. Komiya. In "Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis", E. Negishi, Ed., John Wiley Interscience, New York, Vol. 2, **2002**, 2881.
 6. 遷移金属ルイス酸 塩基 塩を生成した代替プロセスの開拓 村橋俊一「有機合成化学協会誌」**2003**, 61, 425.

7. Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alkenes, Alcohols, Amines, Amides, β -Lactams, Phenols, and Hydrocarbons. S.-I. Murahashi, N. Komiya. In "Modern Oxidation Methods", J.-E. Baeckvall, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 165.
8. Amine Oxidation. S.-I. Murahashi, Y. Imada, In "Transition Metals for Organic Synthesis", Second Revised and Enlarged, M. Beller, C. Bolm, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 2, **2004**, 497.
9. Transition Metal Catalyzed C-H Activation of Pronucleophile by the α -Heteroatom Effect. S.-I. Murahashi. In "Handbook of C-H Transformations", G. Dyker, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 2, **2005**, 319.
10. シンタロム P-450 酵素を範とするルテニウム触媒を用いる酸化触媒反応の開拓 村橋俊一、有機合成化学協会誌 **2007**, 65, 2.
11. Asymmetric Synthesis of Amines and Amino Acids from Amines. S.-I. Murahashi, Y. Imada, In "Asymmetric Synthesis—The Essentials", M. Christmann, S. Braese, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 42.

徳 一 一 〇 編