

日本学士院賞 受賞者

山本

尚



専攻学科学目 応用化学(有機化学)

生年月日 昭和一八年七月一六日

略歴

昭和四二年 三月 京都大学工学部工業化学科卒業

同 四六年 三月 米国ハーバード大学大学院博士課程修了

同 四六年 三月 Ph.D.

同 四六年 六月 東レ(株) 入社

同 四七年 四月 京都大学工学部助手

同 五一年一〇月 京都大学工学部講師

同 五二年 九月 米国ハワイ大学准教授

同 五五年 四月 名古屋大学工学部助教授

同 五八年 四月 名古屋大学工学部教授

平成一四年 七月 米国シカゴ大学教授(現在に至る)

同 一五年 四月 名古屋大学名誉教授

日本学士院賞 受賞者

玉尾 皓平



専攻学科目 有機金属化学、有機合成化学

生年月日 昭和一七年一〇月三十一日

略 歴 昭和四〇年 三月 京都大学工学部合成化学科卒業

同 四二年 三月 京都大学大学院工学研究科修士課程修了

同 四五年 四月 京都大学工学部助手

同 四六年 七月 工学博士

同 六一年一二月 京都大学工学部助教授

平成 五年 四月 京都大学化学研究所教授

同 一七年 四月 京都大学名誉教授

同 一七年 四月 独立行政法人理化学研究所フロンティア研究システム長（現在に至る）

Ph.D. 山本 尚氏及び工学博士玉尾皓平氏

の「有機典型元素化合物の高配位能を活用した化学反応性と物性の開拓」(共同研究) に対する授賞審査要旨

有機典型元素化合物(便宜的に RE と略記)には、共通して電子受容性の空の分子軌道が存在し、中心原子Eはルイス酸性を有するが、その程度は置換基Rの電子的性質によって増減する。Eが配位子Lを受容すると高配位化合物 RE_nL_n が生成し、さまざまな化学的効果が発現する。構造的には σ - π の結合が伸長し弱くなる。高配位化合物の生成により、電子的性質も著しく変化し、結合の分極はEが陽性、Rが陰性の方向に増大し、結合電子のエネルギー準位の上昇に伴ってイオン化ポテンシャルは低下する。また、置換基Rの求核性は増大し、一方Lにおいては求電子性が増大する。さらにEの周辺の立体環境を変化し、またRやLの種類によってはキラリティーを導入することができる。この化学において最も特徴的なことは分子設計によって構造と反応性の自在な調整が可能なことである。山本 尚、玉尾皓平両氏は、この一般概念をもとに数々の有用

な化学反応と機能性物質を開拓し、学術のみならず産業技術の進展に大きな貢献をもたらした。

化学合成とは、実践的に利用し得る化学反応をもとに目的物質の分子構造を理解し、論理的な合成経路を考案した上で、実際に容易に入手し得る物質から出発し、目的物質をつくり出すことである。その際、出発物質から最も効率よく、副生物生成を最少限にとどめながら、また高い経済性をもって供給する必要がある。山本 尚氏は、精密に設計した分子性酸触媒が有機化合物の化学合成に極めて有効なことを世界に先駆けて指摘した。有機化合物の基本となる炭素と炭素の結合をつくる反応の大半は、酸触媒によって進行する。酸触媒として歴史的に塩酸や硫酸のようなブレンステッド酸、塩化アルミニウムやフッ化ホウ素等のルイス酸が使われてきた。同氏はこの酸触媒を人工的に分子修飾し、環境に優しい多様な分子性酸触媒をつくることにより、天然および人工有用物質の化学合成における懸案の諸問題をつぎつぎと解決してきた。とくにホウ素、アルミニウム、スズ、ジルコニウム化合物などの特性を活かした「分子性ルイス酸触媒および分子性ルイス酸―ブレンステッド酸複合型触媒の設計」を基盤とし、「不斉化学合成への応用」および「環境調和型酸触媒の開発」に顕著な貢献が認められる。

自然界の酵素触媒反応においては、基質に対して巧みに配位され

たプロトンが、反応の選択性や特異性に重要な役割を担うことが多い。山本氏の分子性酸触媒は期せずして酵素反応と類似の原理に基づき、酸性点が基質官能基と適切に相互作用することにより、人工設計通りに反応場を提供する。さらに、酵素が巨大な分子量をもち、特定の狭い範囲の基質にのみ活性をもつものに対して、山本触媒は小分子であり、広い範囲の基質に対して高い反応性をもつことを特徴とする。生物活性物質、機能性有機材料の創出、供給と関連して、汎用性の高い不斉合成法の確立は現代有機合成化学の主題の一つである。山本氏は最も難関とされる炭素—炭素結合の不斉合成をピナフトール、アミノ酸、酒石酸等を配位子とするキラルなルイス酸触媒を用いて効果的に実現した。同氏はさらに、同様の化学原理を環境調和型触媒反応の開発へと発展させた。例えば、従前の方法に比し、格段に少量の触媒を用いて、低温でアルコールとカルボン酸を縮合させ定量的にエステル類を得た。

今日世界各地で日常的に用いられている多くの分子性酸触媒は山本氏の酸触媒設計の発想に源流を見出すことができる。この分野の発展の基礎となる指導原理として学術的に高く評価されるとともに、次世代分子性触媒として産業界から大きな注目を集めている。

玉尾皓平氏は、13族および14族元素、特にホウ素やケイ素を含む有機化合物の反応性および光物性制御において新しい概念を提出

し、有機合成化学から機能性物質創製にわたる多様な新機能開発に多大な貢献を果たした。同氏の主な研究成果の一つは、「高配位有機ケイ素化合物を用いる有機合成化学」である。四配位有機ケイ素化合物に陰性基を導入して高配位をとりやすくすることにより、炭素—ケイ素結合が容易に過酸化水素で酸化的切断を受けて、アルコールに変換されることを見いだした。この「玉尾酸化」とよばれる反応の発見は、ケイ素—炭素結合は酸化に対して極めて安定であり酸化的切断を受けない、という長年にわたる常識を覆し、有機ケイ素化合物の合成化学の有用性を飛躍的に高めた。

玉尾氏による典型三元素化合物の配位数変化と光物性の関連の発見、フッ化物イオンのセンシングは注目に値する。三個のアントラセン置換基を有する三配位ホウ素化合物はその空軌道の存在によるパイ共役の拡張により赤色を発するが、フッ化物イオンが空軌道に相互作用して四配位化合物に変換すると、パイ共役が切断され無色になる。一方、類似の四配位ケイ素化合物は、フッ化物イオンによる五配位化合物形成によって蛍光の量子収率が二〇倍向上することを認めた。

さらに同氏は、含ケイ素5員環化合物シロールがケイ素に特有な軌道間相互作用によって極端に低い最低空軌道レベルをもち、電子受容性の高い化合物であることを明らかにした。さらに、この特徴

構造をパイ共役電子系に組み込む一般的な方法の開発に初めて成功した。企業との共同開発によりEL発光素子への応用の道を拓き、2,5-ジピリジルシロール誘導体を電子輸送剤とする小型フルカラーディスプレイを搭載した携帯電話の販売を促した。以上のように玉尾氏は、常に典型元素化合物の高い電子受容能力や高配位能に着目しながら、さらに有機合成化学の力を駆使して、分子性物質科学の進歩に先導的な役割を果たしてきた。

山本 尚氏主要な著書及び論文目録

I 編集、執筆

1. パワーノート有機化学 (一九九二) 広川書店 編集幹事、執筆
 2. 実験化学講座二六卷(一九九二) 丸善株式会社 編集長
 3. 金属反応剤を用いる不斉化学合成 (一九九三) 日本化学会 編集幹事、執筆
 4. Comprehensive Asymmetric Catalysis (1999) Springer-Verlag 編集幹事
 5. Lewis Acid Reagents : A Practical Approach (1999) Oxford University Press 編集長
 6. Lewis acid in Organic Synthesis (2000) VCH & Wiley 編集長
 7. Science of Synthesis, Vol. 7 (2004) Thieme 編集長
 8. Main Group Metals in Organic Synthesis (2005) VCH & Wiley 編集長
- 他 四編

II 論文

1. Asymmetric Cyclization of Unsaturated Aldehydes Catalyzed by a Chiral Lewis Acid
S. Sakane, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5535.
2. Methylaluminum Bis (2,6-di-tert-butyl-4-alkylphenoxide), A New Reagent for Obtaining Unusual Equatorial and anti-Cram Selectivity in Carbonyl Alkylation
K. Maruoka, T. Itoh, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4573.
3. Asymmetric Hetero-Diels-Alder Reaction Catalyzed by Chiral Organoaluminum Reagent
K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 310.
4. Acyloxyborane : An Activating Device for Carboxylic Acids
K. Furuta, Y. Miwa, K. Iwanaga, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6254.
5. Generation of Chiral Organoaluminum Reagent by Discrimination of the Racemates with Chiral Ketone
K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 789.
6. Brønsted Acid Assisted Chiral Lewis Acid (BLA) Catalyst for Asymmetric Diels-Alder Reaction
K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1561.
7. Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes Using a Chiral Silver(I) Complex
A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4723.
8. Enantioselective Aldol Reaction of Tin Enolates with Aldehydes Catalyzed by BINAP-Silver(I) Complex
A. Yanagisawa, Y. Matsumoto, H. Nakashima, K. Asakawa, H. Yamamoto, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9319.
9. The First Enantioselective Biomimetic Cyclization of Polyprenoids
K. Ishihara, S. Nakamura, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4906.
 10. Molecular Recognition of Carbonyl Compounds Using Aluminum Tris(2,6-diphenylphenoxide) (ATPH) : New Regio- and Stereoselective Alkylation of Unsaturated Carbonyl Compounds
S. Saito, M. Shiozawa, T. Nagahara, M. Nakada, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7847.
 11. Aluminum Tris(2,6-diphenylphenoxide) -ArCOCl Complex for Nucleophilic Deaomative Functionalization
S. Saito, T. Some, M. Murase, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10216.
 12. Novel Alpha-Amino Acid-Based Hydroxamic Acid Ligands for Vanadium-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols
Y. Hoshino, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10452.
 13. Direct Condensation of Carboxylic Acids with Alcohols Catalyzed by Hafnium-(IV) Salts
K. Ishihara, S. Ohara, *H. Yamamoto, Science* **2000**, *290*, 1140.
 14. Polystyrene-Bound Tetrafluorophenylbis(triflyl)methane as an Organic-Solvent-Swellable and Strong Brønsted Acid Catalyst
K. Ishihara, A. Hasegawa, *H. Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4077.
 15. Enantioselective O- and N-Nitroso Aldol Synthesis of Tin Enolate. Isolation of Three BINAP-Silver Complexes and Their Role on Regio- and Enantioselectivity
N. Momiyama, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5360.
 16. O-Nitroso Aldol Synthesis. Catalytic Enantioselective Route to alpha-Aminoxy Carbonyl Compounds via Enamine Intermediate
N. Torii, S. Saito, *H. Yamamoto, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5374.
 17. Catalytic, Highly Enantio and Diastereoselective Nitroso Diels-Alder Reaction
Y. Yamamoto, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4128.
 18. A New Artificial Cyclase for Polyprenoids: Enantioselective Total Synthesis of (-)-Chromazonarol, (+)-8-*epi*-Puuphedione, and (-)-11'-Deoxytaondiol Methyl Ether
H. Ishibashi, K. Ishihara, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11122.
 19. Catalytic, Highly Enantio- and Diastereoselective Pinaacol Coupling Reaction with a New Tethered Bis(8-quinolinolato) Ligand
N. Takenaka, G. Xia, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13198.
 20. Lewis Acid-Mediated Selective Chlorinations of Silyl Enolate
Y. Zhang, K. Shibatomi, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15038.
 21. Brønsted Acid Catalysis of Achiral Enamine for Regio- and Enantioselective Nitroso Aldol Synthesis
N. Momiyama, *H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1080.
- 他四〇報
- III 解説・総説
1. Selective Reactions with Organocalcium Compounds
H. Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1978**, *17*, 169.
 2. 有機合成の新反応剤
山本 尚¹⁾ 化学増刊96²⁾ (一九八二) 化学同人³⁾。
 3. 有機アルミニウム反応剤を用いる選択的有機合成
丸岡啓二¹⁾ 山本 尚²⁾ 有機合成化学協会誌³⁾ **1985**, *43*, 429.
 4. 有機アルミニウムによる精密な反応設計
山本 尚¹⁾ サイエンス²⁾ **1989**, *19*, 56.
 5. 光学活性ルイス酸
丸岡啓二¹⁾ 山本 尚²⁾ 有機合成化学協会誌³⁾ **1990**, *48*, 990.

6. Designer Acids, Combined Acid Catalysis for Asymmetric Synthesis
H. Yamamoto and K. Futatsugi, Angew. Chem. Intern. Ed. **2005**, *44*, 1924.
 他 一〇二編

玉尾皓平氏主要な著書及び論文目録

- I 編集、執筆
1. 大学院講義有機化学 (I、II) (一九九八、一九九八) 編集、執筆
 2. 季刊化学総説34「有機超原子価化合物」(一九九八) 日本化学会 編集、執筆
 3. 有機金属反応剤ハンドブック (二〇〇三) 化学同人 監修、執筆
 4. 21世紀の有機ケイ素化学—機能性物質科学の宝庫 (二〇〇四) シーエムシー出版 監修、執筆
 5. *J. Organomet. Chem.*; Special Issue for Interelament Linkage (2000) Elsevier 編集長、執筆
 6. *J. Organomet. Chem.*; Special Issue for 30 Years of Cross-Coupling Reaction (2002) Elsevier 編集長、執筆
 7. *J. Organomet. Chem.*; Special Issue for A Half Century of Polysilane Chemistry (2003) Elsevier 編集長、執筆
 8. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2004-) 日本化学会 編集長
- II 論文
1. Stereocontrol in Intramolecular Hydrostilation of Allyl and Homoallyl Alcohols: A New Approach to the Stereoselective Synthesis of 1,3-Diol Skeletons
K. Tamao, T. Nakajima, R. Sumiya, H. Arai, N. Higuchi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. **1986**, *108*, 6090.
 2. Metalated (Allyl)aminosilanes: A New, Practical Reagent for the Stereoselective α -Hydroxyallylation of Aldehydes to erythro-1,2-Diol Skeletons
K. Tamao, E. Nakajo, Y. Ito, J. Org. Chem. **1987**, *52*, 957.
 3. Intramolecular Hydrostilation of α -Hydroxy Enol Ethers: A New Highly Stereoselective Route to Polyhydroxylated Molecules
K. Tamao, Y. Nakagawa, H. Arai, N. Higuchi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 3712.
 4. Nickel(0)-Catalyzed Cyclization of 1,7-Diynes via Hydrostilation: One-Step Synthesis of 1,2-Dialkylidene-cyclohexanes with a *Z*-Vinylsilane Moiety
K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 6478.
 5. 1-Stilylvinyl Radical Cyclization: Silicon-Mediated Regio- and Stereo-Selective Hydroacylation and Hydrovinylation of Allyl Alcohols
K. Tamao, K. Maeda, T. Yamaguchi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 4984.
 6. Oligosiloles: First Synthesis Based on a Novel Endo-Endo Mode Intramolecular Reductive Cyclization of Diethynylsilanes
K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 11715.
 7. Silole-Containing π -Conjugated Systems. 3. A Series of Silole-Thiophene Cooilgomers and Copolymers: Synthesis, Properties, and Electronic Structures
K. Tamao, Y. Yamaguchi, Y. Ito, Y. Matsuzaki, T. Yamabe, M. Fukushima, S. Mori, Macromolecules **1995**, *28*, 8668.
 8. Theoretical Study on the Electronic Structure of 2,2'-Bisilole in Comparison with 1,1'-Bicyclopentadiene: $\sigma^*-\pi^*$ Conjugation and Low-Lying LUMO as the Origin of Unusual Optical Properties of 3,3',4,4'-Tetraphenyl-2,2'-bisilole
S. Yamaguchi, K. Tamao, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1996**, *69*, 2327.
 9. Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials
K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa K. Furukawa, S. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 11974.

10. Preparations and Reactions of the Functionalized Silyllithiums
A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 945.
 11. Silyole-Containing sigma- and pi-Conjugated Compounds
S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.(Perspective)*, **1998**, No.22, 3693.
 12. Toward New Materials for Organic Electroluminescent Devices: Synthesis, Structures, and Properties of a Series of 2,5-Dialkyl-3,4-diphenylsilyloles
S. Yamaguchi, T. Endo, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1683 (Cover picture).
 13. Silyole-Thiophene Alternating Copolymers with Narrow Bandgaps
S. Yamaguchi, T. Goto, K. Tamao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1695.
 14. Tri-9-anthrylborane and Its Derivatives: New Boron-Containing π -Electron Systems with Divergently Extended π -Conjugation Through Boron
S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6335.
 15. Photophysical Properties Changes Caused by Hypercoordination of Organosilycon Compounds: From Trianthrylfluorosilane to Trianthryldifluorosilicate
S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6793.
 16. Structure Optimization of 2,5-Dialkylsilyloles as Excellent Electron Transporting Materials for Organic Electroluminescent Devices
M. Uchida, T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao, K. Furukawa, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2680.
 17. Colorimetric Fluoride Ion Sensing by Boron-Containing π -Electron Systems
S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372.
 18. Dibenzoborole-Based p -Electron Systems: Synthesis, Photophysics, and Sensing Ability for Fluoride Ion
S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816.
 19. Bis-Silicon-Bridged Stilbene Homologues Synthesized by New Intramolecular Reductive Double Cyclization
S. Yamaguchi, C.-h. Xu, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13662.
 20. A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Element-Containing π -Electron Systems
S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett. (Highlight Review)* **2005**, *34*, 1.
- 他二三五編
- III 解説・総説類
1. Potassium Organopentafluorosilicates
K. Tamao, In *Organometallic Synthesis*, King, R. B.; Eisch, J. J., Eds., vol.3, Elsevier, Amsterdam, **1986**, 524.
 2. ケー素—炭素結合の酸化的切断反応: ポリオール合成における新手法
玉尾皓平, 有機合成化学協会誌, **1988**, *46*, 861.
 3. 高原子価, 高配位状態を利用する有機合成化学
玉尾皓平, 有機合成化学協会誌, **1990**, *38*, 457.
 4. Oxidative Cleavage of the Silicon-Carbon Bond: Development, Mechanism, Scope and Limitations
K. Tamao, In *Advances in Silicon Chemistry*, G. L. Larson, Ed., Vol.3, Jai Press, **1996**, 1-62.
 5. シロール環を含む σ および π 共役系化合物の合成と物性
山口茂弘, 玉尾皓平, 有機合成化学協会誌, **1998**, *56*, 500-510.
 6. Polysilyloles and Silyole-Containing Polymers
S. Yamaguchi, K. Tamao, In *Supplement Si: Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport, Y. Apeloig, Eds., John Wiley & Sons, Vol.3, **2001**, pp 641-694.
- 他四〇編