

有機金属化学に基づく有機合成
Organic Syntheses Based on Organometallic Chemistry

名古屋大学理学部教授 野 依 良 治
Ryoji Noyori

略 歴 昭和13年 9月 3日生

- 〃 38年 京都大学大学院工学研究科
修士課程修了
- 〃 38年 京都大学工学部助手
- 〃 42年 工学博士
- 〃 43年 名古屋大学理学部助教授
- 〃 47年 " " 教授

受賞歴 昭和53年 松永賞

- 〃 57年 中日文化賞
- 〃 60年 日本化学会賞
- 平成元年 内藤記念科学振興賞
- 〃 元年 英国王立化学会センテナリーメダル
- 〃 元年 フルカ賞 (スイス)

業績の概要

野依博士は、金属原子を含む有機化合物の化学を基礎として数多くの新しい有機合成反応を発見され、天然および非天然の生理活性物質の合成において、まさに世界をリードする数々の研究業績をあげてこられた。

博士のあまりにも多くの業績のうちから、特に印象的な例を紹介する。

そのひとつは、アルミニウムを含む新規のキラルな試薬をデザインして合成し、この試薬を用いて、生理活性物質で、血管収縮、気管支収縮、胃液分泌抑制など極めて多様な作用を示すもので、既に医療にも用いられている。

野依博士は、それらのプロスタグランジンおよびアナログを高い効率で大量に合成する方法を開発された。

また、天然のキラルな化合物は、生物あるいは酵素などによってのみできるものとされていたが、博士はキラルな有機化合物を触媒として、キラル化合物を大量に合成するという化学者の夢を現実のものとし、現に、ロジウムを含む触媒は、メントールの工業生産に大きく寄与している。

最近、新たにパラジウムを含む触媒により、通常の方法よりも遙かに高純度で、長鎖のDNAオリゴマーを合成する方法を開発された。

野依良治博士は、まさにわが国を代表する国際的化学者の一人であり、現に、昨年度の英国王立化学会の百年祭記念講演をはじめ数多くの主要国際会議に特別講演者として招待されるなど、その業績評価の高さを物語るものである。

業績に関連する主要文献等

- 1) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya and R. Noyori: Asymmetric Induction in Carbenoid Reaction by Means of a Dissymmetric Copper Chelate, *Tetrahedron Lett.*, 5239 (1966).
- 2) R. Noyori, Y. Hayakawa, H. Takaya, S. Murai, R. Kobayashi and N. Sonoda: Reaction of α , α' -Dibromo Ketones and Iron Carbonyls. Mechanistic Aspects, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1759 (1978).
- 3) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa and R. Noyori: Reactions of Polybromo Ketones with 1,3-Dienes in the Presence of Iron Carbonyls, New 3+4 \rightarrow 7 Cyclocoupling Reaction Forming 4-Cycloheptenones, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1765 (1978).
- 4) H. Takaya, Y. Hayakawa, S. Makino and R. Noyori: New Synthesis of Troponoid Compounds via the Iron Carbonyl Promoted Cyclocoupling between Polybromo Ketones and 1,3-Dienes, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1778 (1978).
- 5) Y. Hayakawa, Y. Baba, S. Makino and R. Noyori: General Synthesis of Tropane Alkaloids via the Polybromo Ketone-Iron Carbonyl Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1786 (1978).
- 6) Y. Hayakawa, K. Yokoyama and R. Noyori: Iron Carbonyl Promoted Reaction of α , α' -Dibromo Ketones and Aromatic Olefins Leading to 3-Arylcyclopentanones. The (3+2) Cycloaddition Involving an Allylic Cation. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1791 (1978).
- 7) Y. Hayakawa, K. Yokoyama and R. Noyori: Novel Cyclopentenone Synthesis via the Iron Carbonyl-Aided Cyclocoupling between α , α' -Dibromo

- Ketones and Enamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1799 (1978).
- 8) R. Noyori: Organic Syntheses via the Polybromo Ketone-Iron Carbonyl Reaction, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 61 (1979).
 - 9) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi and R. Noyori: Synthesis of 2,2'-Bis (diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), an Atropisomeric Chiral Bis (triaryl) phosphine, and Its Use in the Rhodium (I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of α -(Acylamino) acrylic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980).
 - 10) R. Noyori, S. Murata and M. Suzuki: Trimethylsilyl Triflate in Organic Synthesis, *Tetrahedron (Tetrahedron Symposium-In-Print, E. J. Corey, ED.)*, **37**, 3899 (1981).
 - 11) R. Noyori and Y. Hayakawa: Reductive Dehalogenation of Polyhalo Ketones with Low-Valent Metals and Related Reducing Agents, *Organic Reactions (W.G. Dauben, Ed.)*, **29**, Chap. 2, (1983).
 - 12) T. Sato, Y. Hayakawa and R. Noyori: A stereocontrolled Total Synthesis of C-Nucleosides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2515 (1984).
 - 13) K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori and S. Otsuka: Highly Enantioselective Isomerization of Prochiral Allylamines Catalyzed by Chiral Diphosphine Rhodium (I) Complexes. Preparation of Optically Active Enamines. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5208 (1984).
 - 14) R. Noyori, I. Tomino and M. Nishizawa: Rational Designing of Efficient Chiral Reducing Agents. Highly Enantioselective Reduction of Aromatic Ketones by Binaphthol-Modified Lithium Aluminum Hydride Reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6709 (1984).
 - 15) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada and M. Nishizawa: Synthetic Applications of the Enantioselective Reduction by Binaphthol-Modified Lithium Aluminum Hydride Reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6717 (1984).
 - 16) R. Noyori and M. Suzuki: Prostaglandin-Synthesen durch Dreikomponenten-Kupplung. *Angew. Chem.* **96**, 854 (1984).
 - 17) R. Noyori, M. Ohta, Yi. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta and H. Takaya: Asymmetric Synthesis of Isoquinoline Alkaloids by Homogeneous Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7117 (1986).
 - 18) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara and R. Noyori: Enantioselective Hydrogenation of Allylic and Homoallylic Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **190**, 1596, 4129 (1987).
 - 19) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai and R. Noyori: Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Carboxylic Acids Catalyzed by BINAP-Ruthenium(II) Complexes, *J. Org. Chem.*, **52**, 3174 (1987).
 - 20) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi and S. Akutagawa: Asymmetric Hydrogenation of β -Keto Carboxylic Esters. A Practical, Purely Chemical Access to β -Hydroxy Esters in High Enantiomeric Purity, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5856 (1987).
 - 21) M. Suzuki, H. Koyano and R. Noyori: A Controlled Synthesis of Isocarbacyclin, *J. Org. Chem.* **52**, 5583 (1987).
 - 22) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya and R. Noyori: Homogeneous Asymmetric Hydrogenation of Functionalized Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 629 (1988).
 - 23) M. Suzuki, A. Yanagisawa and R. Noyori: The Three-Component Coupling Synthesis of Prostaglandins, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4718 (1988).
 - 24) Y. Morita, M. Suzuki and R. Noyori: An Organozinc Aid in Alkylation and Acylation of Lithium Enolates, *J. Org. Chem.* **54**, 1785 (1989).
 - 25) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga and R. Noyori: Enantioselective Addition of Dialkylzincs to Aldehydes Promoted by Chiral Amin Alcohols. Mechanism and Nonlinear Effect, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4028 (1989).
 - 26) R. Noyori and M. Kitamura: Enantioselective Catalysis with Metal Complexes, *Modern Synthetic Methods*, **5**, 199 (1989).
 - 27) R. Noyori: Chemical Multiplication of Chirality: Science and Applications, *Chem. Soc. Revs.*, **18**, 187 (1989).
 - 28) R. Noyori, M. Uchiyama, H. Kato, S. Wakabayashi and H. Hayakawa: Organometallic Methodologies for Nucleic Acid Synthesis, *Pure Appl. Chem.*, in press.