環境にやさしい不吝触媒創成研究

中村修一 名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授



はじめに

学生時代から不斉合成手法の研究を行ってきた。特に、 有機硫黄化合物を用いる不斉誘導反応を検討していたが、 学位取得後は、それまでの研究で明らかにしてきたことを 触媒分子に組み込み、環境にやさしい新しい不斉触媒の設 計を行いたいという念を強くし、最近の研究対象としてき た。本稿では、筆者らが開発してきた不斉有機分子触媒、 不斉金属触媒についてご紹介したい。

不斉有機分子触媒の開発

筆者らは、以前に高機能性の保護・活性化基としてヘテロアレーンスルホニル基を利用する不斉合成手法の開発に取り組んできた。そこで得られた知見を高機能性有機分子触媒に応用するべく、近年、環境にやさしい不斉有機分子触媒の代表格として研究されているプロリン系触媒にヘテロアレーンスルホンアミド基を導入した。この触媒を用いて、有機分子触媒を用いる不斉アルドール反応で困難とされているケトン類へのアルドール反応を検討したところ、高度の立体制御が可能となった(図1)。

不斉触媒において触媒使用量の低減は常に重要な問題の1つである。特に、プロリン系不斉有機分子触媒においては触媒使用量が多いという欠点(通常5 mol%以上)が存在したが、筆者らが設計した不斉有機分子触媒では、触媒使用量を大幅に減らす(0.5 mol%)ことに成功した¹⁾。

不斉金属触媒-ビスイミダゾリン型触媒の開発

また、当研究室にて効率的な合成手法の研究を行っていたイミダゾリン骨格に注目し、不斉触媒としてイミダゾリンを組み込んだビスイミダゾリン-金属塩触媒の創成を考えた。そこで、ビスイミダゾリン-銅触媒を用いて、不斉Friedel-Crafts 反応を検討したところ、高度の立体選択性が得られた(図 2)。反応機構を調べると、触媒中の一方のイミダゾリンがルイス酸として機能する金属と錯体形成し、もう一方のイミダゾリンがブレンステッド塩基として

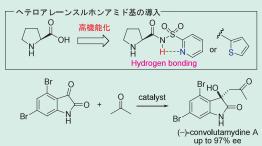


図1 不斉有機分子触媒の開発とその利用例

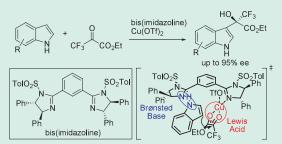


図2 ビスイミダゾリン触媒の開発とその利用例

作用する二重活性化型触媒であり、生体触媒を連想させる作用機構に非常に興奮した。この種のビスイミダゾリンー金属塩触媒を用い、環境調和型合成法である不斉三成分連結型反応によるプロパルギルアミン合成、 α -アミノリン酸エステル合成なども報告している 2)。本稿にて紹介した不斉有機分子触媒とビスイミダゾリン触媒の一部は、現在、東京化成工業(株)より市販されている 3)。

おわりに

本稿は、有機合成化学、特に不斉触媒の話に終始したが、このケミストリーはまだまだ発展途上にあり、効率的な不 斉触媒の創成は合成化学の一大目標となっている。今後 は、設計した触媒を用いる不斉合成研究、生理活性物質合 成への展開、得られた知見からさらなる高活性触媒の開発 を目指したい。

今回紹介した不斉触媒群は、学生諸氏のたゆまぬ努力によって、学生とともに成長・発展してきたと感じる。日々、ドキドキしながら研究をしてきた結果が本稿の研究成果であることを考えると、若い大学院生読者の方も日々、刺激を受けながら研究活動に邁進していただきたい。

最後に、名古屋工業大学 融 健名誉教授、柴田哲男教 授と共同研究者の皆様に心から感謝いたします。

- Chem. Eur. J. 2008, 14, 8079; Chem. Eur. J. 2009, 15, 6790;
 Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 1621; Org. Lett. 2011, 13, 1662.
- Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1443; Chem. Eur. J. 2010, 16, 2360; Adv. Synth. Catal. 2011, in press.
- 3) TCI 製品コード: T2637 及び B3553.

© 2011 The Chemical Society of Japan



中村修一 Shuichi NAKAMURA 2001 年名古屋工業大学大学院工学研究科博士後 期課程修了。同年同大学工学部助手(この間,米 国 Pittsburgh 大学研究員(文部科学省在外研究 員))を経て、08年より現職。 E-mail: snakamur@nitech.ac.ip