

触媒的不斉合成における触媒活性と立体選択性の自在制御

林 民生

(京都大学・大学院理学研究科・教授)

【研究の概要等】

ごく少量の不斉触媒から原理的に無限に光学活性化合物を供給できる触媒的不斉合成は、光学活性化合物の合成法として効率性に最も優れた手法である。遷移金属錯体による触媒的不斉合成の研究開発において、特に重要となるのは触媒活性の向上と立体選択性の制御である。これらを決定的に左右するものは触媒金属に用いる配位子であり、不斉配位子の電子的・立体的情報を必要に応じて精密にデザインすることにより、触媒の不斉認識能や反応活性の飛躍的な向上を現実のものとする。これまで、後周期遷移金属を触媒に用いた不斉合成反応においては、リン原子や窒素原子を配位点に持つ不斉配位子の開発・利用がその多くを占めており、現在においても毎年数多くの報告がなされている。しかしながら、リンや窒素のみによる配位子では十分な触媒活性や立体選択性が得られない反応も数多く存在する。近年申請者らは全く新しい不斉配位子として独自に開発したキラルジエン配位子がロジウム触媒によるいくつかの不斉反応で極めて高い触媒活性と立体選択性を示すことを見出したが、本基盤研究ではオレフィン、アセチレン、カルベンなど様々な配位部位をもつ配位子と触媒活性との相関関係を明らかにし、触媒的不斉合成における高い触媒活性と立体選択性を実現する。

【当該研究から期待される成果】

様々な触媒的不斉合成反応における触媒活性と立体選択性の自在制御の実現を主眼として、本基盤研究では用いる配位子が触媒の活性および立体選択性に与える影響について系統的に調べ、目的の反応に適した不斉配位子の精密設計を目指す。この目的に到達できれば、従来の不斉配位子が十分に機能しない触媒反応においても高度な不斉化が現実のものとなり、様々な有用光学活性化合物の効率的合成が実現できる。また、一連の配位子の性質に関する研究は、触媒的不斉合成の枠にとどまらず、遷移金属錯体化学の分野で非常に有用な知見を与えることにもなる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ A Chiral Chelating Diene as a New Type of Chiral Ligand for Transition Metal Catalysts: Its Preparation and Use for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition. Hayashi, T.; Ueyama, K.; Tokunaga, N.; Yoshida, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508-11509.
- ・ C₂-Symmetric Bicyclo[2.2.2]octadienes as Chiral Ligands: Their High Performance in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of *N*-Tosylarylimines. Tokunaga, N.; Otomaru, Y.; Okamoto, K.; Ueyama, K.; Shintani, R.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13584-13585.

【研究期間】 平成19年度—22年度

【研究経費】 27,800,000 円
(19年度直接経費)

【ホームページアドレス】

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/orgchem/Top.html>