

4. 外国人特別研究員との共同研究の概要

21世紀に入って、製薬、農薬、マテリアル等の各分野に於いて、一般的な不斉合成触媒開発の必要性はますます明らかになってきた。特に、分子内に多くの官能基を有する化合物への不斉合成触媒は極めてまれで、これまでにない力量ある不斉酸化反応触媒を開発できれば、これらの問題解決に向けての的確な答えを提供すると期待されている。しかし、従前の不斉合成触媒には以下の様々な欠点が存在した。

- 1) 殆どが有害な遷移金属触媒を用い、反応後のこれらの金属イオンの除去が難しい。
- 2) 原子効率が低いため、多量の反応剤や触媒を要した。
- 3) 多段階の合成工程を要するものが多く、一般的に工程効率が低い。

我々はこれまで、様々な不斉触媒を開発してきた。特に触媒的不斉酸化反応およびハロゲン化反応は選択的有機合成に残された大きなテーマである。

触媒的不斉合成を開始する前に、本反応に於ける触媒アミノ化合物の一般的触媒活性を計る。既に2, 4, 6, -トリアルキルアニリンが本反応に有効であることはわかっているが、その他の様々なアミノ基、特にジフェニルアミン等に関しても構造と頒布性と一般指針を得る。また、同族体であるリン化合物に関する触媒活性も調べるとともに、アリルハロゲン化やハロゲン化閉環の触媒的不斉合成にも挑戦する。

確立した触媒反応を用いて、様々な有機合成反応に広く適用する。具体的には、ポリオレフィンのハロゲン化を支点とする連続閉環反応や、アリルブロミドの不斉合成等に用いる。さらに、反応性の低いフッ素化剤を用いて、触媒的にフッ素化反応性の向上を図る。フッ素化合物は医薬品等に広く見られるが、蛍石の原石の生産が国際的にも偏在しているため、元素戦略的に見ても、我が国での安価で汎用性の高い触媒的合成手法の開発が望まれている。

(外国人特別研究員との分担状況)

受入研究者 : 不斉ハロゲン化反応に関する研究指導。特にプロモアミド化反応による触媒的不斉ヘテロ環合成に用いる反応開発についての情報提供、実験結果の考察と論文指導。

外国人特別研究員 : 不斉ハロゲン化反応に関する研究実施。特にプロモアミド化反応による触媒的不斉ヘテロ環合成に用いる反応開発についての研究実施、実験結果の考察と論文発表。

5. 外国人特別研究員との共同研究の成果とその評価

まず、非不斉触媒反応では、アニリンを触媒とする反応を開発した。本反応は単純な芳香族アミンを用いることで、これまで見られなかった位置の選択性を開発することができた。不斉触媒反応では鎖状のポリオレフィンの末端に不斉に臭素原子を導入し、その後次々と不斉環化を起こすことに、世界で初めて成功した。これは上記反応において、今後さらなる展開の礎を作ったことになる。さらに最近では、新しいスルフィドカルボン酸を用いるエーテル合成法にも成功している。

以上の研究成果は国際誌に発表済み、または発表するために出版準備中である。