

石川 勉 (Tsutomu ISHIKAWA)

千葉大学大学院薬学研究院 (Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University)

21世紀に入り、環境への配慮(グリーンケミストリー)や反応自体の効率性(アトムエコノミー)を無視しては、化学の発展は期待出来ず、有機合成化学の分野では機能性試薬や反応の開拓が盛んに行なわれている。演者らのグループでは、これまで積極的かつ系統的な研究例がなかったグアニジン化合物に着目し、独自のケミストリーを精力的に展開してきた。以下、それらの成果について述べる。

(1) 有機塩基としての機能性の開拓: グアニジンは塩基あるいは求核種として作用し、共鳴安定化されたグアニジニウム塩を与えることより、「キラルグアニジンを用いれば、生成したグアニジニウム塩が付加(触媒)反応や置換(化学量論)反応において効果的な不斉補助剤として働く筈である」、とのコンセプトを立てた。そして、各種キラルグアニジンの効率的合成法を開発した後、触媒反応としては、マイケル反応、TMS-シアノ化や不斉エポキシ化反応を、そして化学量論反応としては、カルボン酸のアルキル化的エステル化、二級アルコールの速度論的分割を試みたところ、期待した有効性や機能性を認めた。

(2) 窒素供給源としての役割: 塩基存在下、グアニジニウム塩をグアニジニウムイリドに導き、芳香族(不飽和)アルデヒドと反応させた後、シリカゲル(または無水酢酸)で処理すると、シス-およびトランス-アジリジンエステルが生成するという、ユニークな循環型アジリジン形成反応を発見した。本反応では、(ア)再利用可能なウレアを副生、(イ)生成物のジアステレオ選択比は用いるアルデヒドに依存、(ウ)キラルテンプレートにて不斉合成にも拡張可能、(エ)アジリジン 2 位の立体中心は、シスとトランスで同一で、(*S,S*)-テンプレートからは (*2R*)-アジリジンが得られる、ことを明らかにした。さらに、生成するアジリジンエステルが有望なキラルビルディングブロックとして利用できることも明らかにした。

(3) 毒性物質の除去や資源元素の回収: 強塩基性グアニジル基をベンゼン環の隣接位に持つビスグアニジン化合物とヒ酸や金属イオンなどとの水中でのコンプレックス能を検証したところ、期待した親和性を認め、ビスグアニジン化合物が飲料水中の有害物質の除去や資源元素の回収等に利用可能な新規機能性材料となり得ることを示した。

(4) 潜在的キラリティの可能性: ビスグアニジン化合物をモノメチル(またはエチル)化すると、自然分晶が誘発され、キラル結晶が生成した。このことは、ビスグアニジン化合物には面不斉による潜在的キラリティが存在すること、を示しており、これまでにないビスグアニジン型有機触媒の創製の可能性を認めた。

このように、グアニジン化合物が有機合成化学分野だけでなく、環境化学的にも応用可能な有用な機能性分子として働けることを示してきた。これらの成果は、研究室の素晴らしい仲間(特に、白鳥製薬(株)磯部敏男氏)が日々努力・研鑽した賜物で、本学術貢献賞は千葉大学大学院薬学研究院薬品製造学研究室に与えられたものである。ここに、改めて皆様に心から感謝致します。