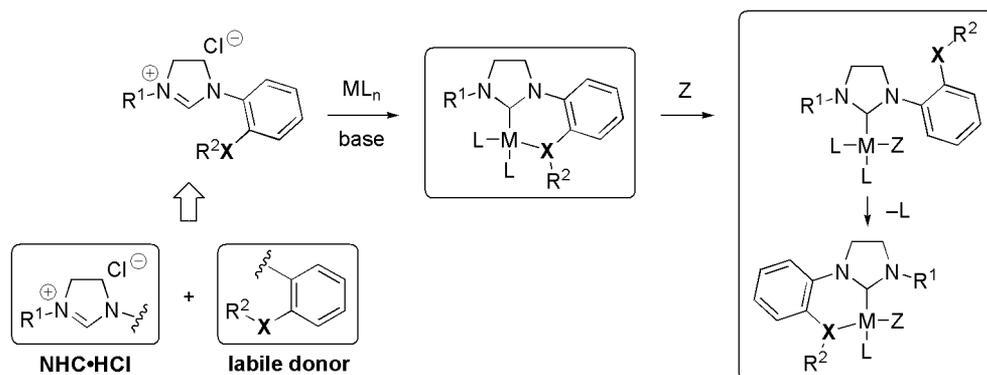


栗山 正巳 (Masami KURIYAMA)

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 (Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki University)

高効率な反応を実現可能とする触媒系の発見と開発は、有機合成化学における重要な課題のひとつである。我々は、必要な機能と性能を金属原子から効果的に引き出す配位子設計として、準安定型配位に着目して反応開発に取り組んできた。準安定型配位子は、親和性の高い部位で金属原子に強固に配位する一方で、親和性の低い配位部が柔軟な配位形態を取るといった特徴を有する。強固な多座型配位とは異なり、このような配位は、基質交換の促進、空配位座の保護、電子状態の動的調整などを可能とする。

我々は、P-O型配位子が、ロジウム触媒による共役付加型不斉アリール化において優れた性能を示すことを見だし、研究の端緒を得た。物理化学的手法を駆使することで、準安定二座型配位子として機能していることを明らかとした。詳細な知見の蓄積を得た準安定型配位を基盤として、合成容易で扱いやすく、高い触媒活性を引き出し得る新規配位子の開発を試みた。母核として複素環カルベンを採用し、副配位部との組み合わせによってC-X型二座配位を良好に取り得る分子構造を設計、合成した。



準安定C-S二座型配位子とパラジウムからなる錯体触媒は、有機ホウ素試薬を用いたアルデヒドのアリール化反応において、極めて優れた触媒効率と基質一般性を示した。本触媒系は、各種官能基に対して高い耐性を有しており、水のみを溶媒としても十分な触媒活性を維持するばかりでなく、グラムスケールの合成にも対応可能である。また、本反応を応用することで、高効率フタライド構築反応およびガーナーアルデヒドの高ジアステレオ選択的アリール化の確立に成功した。

さらに、ワンポット型多段階合成手法の検討をとおして、準安定C-S二座型配位子を用いることで異なる機構を有する反応の同時制御が可能であることを見いだした。また、準安定型配位の鍵となる副配位部を適切に選択すれば、機構に合わせて個別の反応ごとに効率の最適化を行うことも可能であり、必要に応じて金属原子から所望の機能と性能を引き出す設計手法として、準安定型配位が有効に機能し得ることが示された。

【謝辞】 本研究を行うにあたり、御指導、御支援を賜りました長崎大学大学院医歯薬学総合研究科・尾野村治教授、同志社女子大学薬学部・白井隆一教授、京都大学大学院薬学研究科・富岡清教授（現・同志社女子大学薬学部）に心より深謝申し上げます。また、共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。