

「新機能創出を目指した分子技術の構築」
平成 26 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

杉野目 道紀

京都大学 大学院工学研究科
教授

キラリティのスイッチングと増幅を特徴とする次世代キラル触媒システムの創製

§1. 研究実施体制

(1)「杉野目」グループ

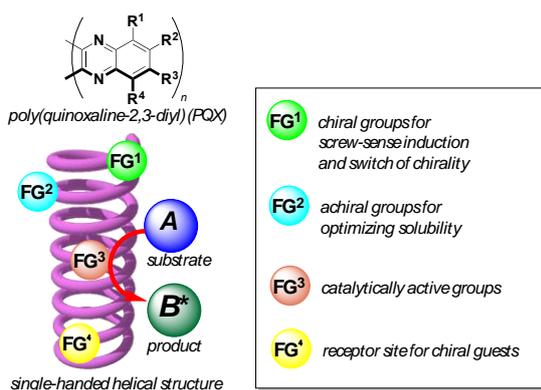
- ① 研究代表者:杉野目 道紀 (京都大学 大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・高選択的不斉触媒反応の開発
 - ・不斉反転触媒システムの開発
 - ・不斉増幅触媒反応システムの開発

§2. 研究実施の概要

鏡像異性体は生体や集合体中で異なる作用を示す。このため、医薬品、農薬や機能材料の開発において、鏡像体を効率的に作り分ける方法の開発が求められている。本研究では、右巻と左巻を自在に切り替えることのできるらせん高分子骨格をベースにした新触媒を開発し、必要に応じて望みの鏡像体を高純度で作る分子技術を世界に先駆けて開発する。

1. 高選択的不斉触媒反応の開発

不斉合成の実践性を高めるためには、新しい不斉触媒反応の開発が極めて重要である。本研究項目においては、極めて精緻ならせん構造を形成することが知られるポリキノキサリン(PQX)を基本骨格とするキラル触媒を用い、新しい不斉触媒反応を探索する。本年度は特に、様々な触媒部位(図中 FG³)をペンダントとして取り付けた PQX を合成し、そのキラル触媒としての利用を検討した。触媒部位として求核性ピリジル基、配位性ジアリールホスフィノ基やイミノホスフィン部位を導入した PQX を合成してキラル触媒としての利用を検討し、不斉求核触媒反応、不斉ヘリセン合成反応が高い不斉収率で進行することを明らかにした。



2. 不斉反転触媒システムの開発

反応系中でキラリティを反転させることのできる触媒の開発を進めている。効率的ならせん反転系の構築のため、アキラル側鎖 FG² 及びキラル側鎖 FG¹ のチューニングを行い、アキラル側鎖としてブトキシ基を導入すると、従来より溶媒効果に敏感ならせん高分子が得られることを見出した。この新しいらせん高分子はキラルモノマーの比率を増加させるに従い、まず右巻きらせんを選択的に生成し、さらにキラルモノマー比を増加させると左巻きらせんに反転する、特殊な Sergeants-and-Soldiers 効果を示すことが明らかとなった。

3. 不斉増幅触媒反応システムの開発

キラル分子をゲストとする効率的らせん誘起システムの開発と、低光学純度の不斉源を利用する高選択的不斉合成システム開発の両面から研究をスタートさせた。前者ではボロン酸をレセプター部位 FG⁴ として用い、ジオールやアミノアルコールをゲストとして完全な不斉誘起を実現している。また、後者では 23%ee の 2級アルコールを用いて高分子の Majority-rule 効果を利用しながら純粋な片巻きらせん構造を誘起し、95%以上の不斉収率を得ることに成功した。

代表的な原著論文

- [1] Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15901-15904.
- [2] T. Ohmura, Y. Morimasa, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2852-2855.
- [3] Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4070-4073.