

大阪大学産業科学研究所・教授 笹井 宏明氏
Hiroaki Sasai



(業績)「新規概念に基づくエナンチオ選択的触媒の創出と応用」

笹井宏明氏は、新規な基質活性化機構で反応を促進する種々のエナンチオ選択的触媒の創製と応用に成功している。以下に、その代表的な研究業績を述べる。

1. 二重活性化型複合金属触媒の創製

同氏は、東京大学の柴崎正勝教授(現微生物化学研究所・所長)と共同で、希土類金属とアルカリ金属といった二種類の金属原子を構成要素とする複合金属不斉触媒を世界に先駆けて開発した。分子間反応において、両反応基質の活性化と配向の制御を同時に行う二重活性化型である本不斉触媒を用いることで、不斉ヘンリー反応や既存の触媒では進行しなかった不斉アルドール反応などの開発に成功した。本研究が契機となり、二重活性化型不斉触媒は、内外の多くの研究者によって活発に研究されるようになっていく。

2. エナンチオ選択的酸化カップリング反応に有効な二核バナジウム触媒の創製

同氏は、二重活性化による反応促進の概念を取り入れ、キラルな二核バナジウム触媒を創製した。同氏の研究以前に報告されているバナジウム触媒は活性が低く、例えば多環式フェノール類の酸化的カップリングでは酸素雰囲気下で反応完結に一週間を必要とした。これに対して、同氏の二核バナジウム触媒を触媒として用いると、空気雰囲気下 24 時間で高収率かつ極めて高い光学純度でカップリング体を得ることができる。本バナジウム触媒は、同一の金属を複数含有した二重活性化型触媒の初めての例であるが、新たな展開として、酸素を共酸化剤に水を反応溶媒として用いる光学活性ピナフトール類の環境調和型合成や、これまで合成が困難であったヘテロヘリセン類のドミノ反応によるエナンチオ選択的合成にも成功した。

3. 酸塩基協働型の有機分子触媒の創製

同氏は、二重活性化による反応促進の概念を、不斉有機分子触媒に導入することにも成功した。イミンと α 、 β -不飽和ケトンを経るアザ-森田-ベイリス-ヒルマン反応(aza-MBH 反応)は、 β -アミノ酸誘導体を与える有用な反応であるが、多段階を経て進行し、その律速段階に

炭素-炭素結合とともにプロトン移動が関わっていることから、一般に反応の促進が困難と考えられていた。同氏は、ブレンステッド酸性部位とルイス塩基部位を的確な位置に配置した新規不斉ピナフトール誘導体をデザインし、これを aza-MBH 反応の触媒に用いることで、高エナンチオ選択的に付加体を得ることに成功した。さらに同氏は、この二重活性化型の有機分子触媒が高い官能基選択性を有することに着目し、aza-MBH 反応をドミノ型反応に組み込むことで、これまで合成が困難であったキラルな四置換炭素や第四級炭素を有する高度に官能基化された複素環化合物の構築法の開拓に成功した。

4. キラルスピロ骨格を有する Pd-SPRIX 触媒の創製

同氏は、キラルスピロ骨格の不斉配位子としての潜在的な可能性にいち早く着目し、ドナー部位として用いられたことのなかったイソオキサゾリンと組み合わせ、新しいキラル配位子「スピロビスイソオキサゾリン (SPRIX)」を開発した。同氏は SPRIX 配位子を有するパラジウム触媒を用い、酸化的環化反応に活用し、様々な光学活性複素環化合物の効率的合成へと展開した。とりわけ、SPRIX 配位子の優れた安定性を基に「エナンチオ選択的パラジウム 2 価/4 価触媒反応」を世界で初めて達成し、従来のパラジウム 0 価/2 価触媒プロセスでは困難であった多官能性化合物の合成に新たな道筋を切り拓いた。さらに、SPRIX 配位子が持つ低い σ -ドナー性を活かして、通常は求電子種のみと反応するパラジウムエノラート種が求核種と反応する「極性転換反応」も実現した。既存のキラル配位子を用いた場合には、反応がほとんど進行しないか、ラセミ体の目的物が得られており、SPRIX 配位子の特異な機能が反応促進の重要な鍵を握っている。

以上のように、笹井宏明氏は、新規エナンチオ選択的触媒の創製において、新たな研究領域の開拓につながる成果を挙げ、国内外から高い評価を受けている。このことから、同氏の業績は有機合成化学協会賞に相応しいものと認める。

【略歴】昭和 60 年慶應義塾大学大学院工学研究科博士課程修了

現在、大阪大学産業科学研究所・教授