

学習院大学理学部・教授 秋山 隆彦氏

Takahiko Akiyama



（業績） 「キラルブレンステッド酸触媒の開発と不斉触媒反応への展開」

秋山隆彦氏は、*(R)*-ビナフトール由来のキラル環状リン酸ジエステルが、キラルブレンステッド酸として優れた不斉触媒作用を示すことを見出し、数々の触媒的な不斉合成反応を開発した。以下にその代表的な研究業績を述べる。

1. キラルブレンステッド酸の触媒設計

カルボニル化合物やイミンを求電子的に活性化し、炭素系求核剤を付加させる反応は、アルコールやアミンの重要な合成法の1つである。ルイス酸による活性化反応が一般的であったが、同氏は、カルボニル化合物の活性化剤としてのプロトンに着目し、触媒量のブレンステッド酸を用いることにより、イミンに対するシリルエノラートの求核付加反応が、含水溶媒中において効率よく進行し、対応するβ-アミノエステルが高収率で得られることを見出した。同氏は、この知見を元に、キラルブレンステッド酸の開発に取り組んだ。

リン酸の酸性度および環状構造に着目し、3,3'-位に置換基を導入した光学活性ビナフトール由来の環状リン酸ジエステルが、キラルブレンステッド酸として極めて高い不斉触媒能を示すことを、東北大学寺田教授のグループとほぼ同時期に世界に先駆けて明らかにした。また、キラルリン酸は、キラルブレンステッド酸として機能するのみならず、ホスホリル基の酸素原子が塩基性部位として重要な働きをする二官能性の酸触媒であることも明らかにした。

2. イミンに対する求核付加反応および付加環化反応

同氏は、キラルリン酸をキラルブレンステッド酸として用いた様々なイミンへの求核付加反応、付加環化反応を見出した。すなわち、キラルリン酸が、イミンに対するシリルエノラートの求核付加反応（Mannich型反応）を触媒し、対応するβ-アミノ酸エステルを高い光学純度で与える。本触媒は、さらにヒドロホスホニル化反応、ビニロガス Mannich 型反応、アザ Darzens 反応等のイミンへの求核付加反応、アザ Diels-Alder 反応、逆電子要請型アザ Diels-Alder 反応等のイミンとの付加環化反応等にも適用でき、これ

により対応するアミン付加体や含窒素環状化合物などの有用な化合物が高い光学純度で得られた。

3. イミンの水素移動型還元反応

同氏は、水素供与体として 2-置換ベンゾチアゾリンに着目し、キラルリン酸と組み合わせることにより、様々なケトイミンの水素移動型不斉還元が進行し、対応するアミン類が高い光学純度で得られることを見出した。また、ジヒドロベンゾジアゼピンの動的速度論的光学分割によるテトラヒドロベンゾジアゼピンの不斉合成にも成功した。

さらに、インドリンも優れた水素供与体として機能することを見出した。そのなかで、インドリンの酸化速度論的光学分割により 2 位置換インドリンが光学純度よく得られることも明らかにした。

4. インドールとの Friedel-Crafts アルキル化反応

インドールと様々な電子不足アルケンとの Friedel-Crafts アルキル化反応が、効率よく進行することを明らかにした。また、四級炭素骨格を光学純度よく構築することにも成功した。

5. 軸性不斉を有するキラルビアリアルールの不斉合成

さらに同氏は、軸不斉を有するビアリアルールの不斉合成に取り組み、臭素化反応による非対称化反応を利用したキラルビアリアルールの不斉合成に成功した。さらに、水素移動型還元反応を利用した、動的速度論的かつアトロプ divergent なキラルビアリアルールの合成法も開発した。

以上のように、秋山隆彦氏は「キラルブレンステッド酸触媒」という新たな独創的研究分野を開拓し、有機合成化学の分野に大きな影響を与えており、国内外から高い評価を得ている。よって、同氏の業績は有機合成化学協会賞にふさわしいものと認める。

【略歴】 昭和 60 年 東京大学大学院理学系研究科
博士課程修了
現在 学習院大学理学部 教授