

友岡 克彦氏(九州大学先導物質化学研究所・教授)

Tomooka Katsuhiko



(業績)「転位手法を基盤とする分子構築法の開発とその応用」

Development of Novel Synthetic Method based on Rearrangements and its Application

生理活性化合物を初めとする多様な有機化合物を効率的に合成するためには、標的化合物それぞれの構造的特徴に則した合成戦略と、それを支える切れ味のよい分子構築法が求められる。友岡氏は、斬新かつ汎用性の高い分子構築法の開拓を指向して、転位手法を基盤とする各種の炭素-炭素結合形成反応、炭素-ヘテロ原子結合形成反応の開発と、その応用展開に取り組んできた。以下にその業績の概要を示す。

1. アニオン転位による炭素-炭素結合形成反応の開発とその応用

含酸素化合物の合成法開発 同氏は、古典的アニオン転位であるエーテル系[1,2]-Wittig転位をアセタール系に拡張することで高収率、高立体選択的な炭素-炭素結合法を開発した。同氏はこの反応を糖類の新しい変換法として発展させるとともに、その活用により zaragozic acid A の不斉合成を達成した。同氏はまた、多酸素官能基化された多様な化合物群の合成法として、新型の[1,4]-Wittig転位やアセタール系環拡大型・縮環型転位を開発した。一方、同氏は、アキラルな塩基とキラル配位剤を組み合わせることで、キラルカルボアニオン種をエナンチオ選択的に調製する手法を開発した。これにより Wittig転位をはじめとする種々のアニオン反応のエナンチオ制御法を確立し、多様な含酸素キラル化合物の不斉合成を達成した。

含窒素化合物の合成法開発 同氏は aza-Wittig転位の立体化学経路を解明するとともに、その適用範囲に関する研究を行い、光学活性アミン類の不斉合成法として発展させた。また、含窒素環状化合物の立体選択的合成法として、ヘミアミナルを基質とする新規アニオン転位を複数開発した。さらに同氏は、Stevens転位のエナンチオ制御に成功した。この反応は、擬四級不斉中心を有するアミノ酸誘導体の効率的な不斉合成法として有用であるとともに、その立体制御に「糖由来のキラルアルコキッドを不斉反応剤として活用する」という新しい手法を示した点が特徴的である。同氏はこの手法を面不斉分子の不斉合成にも利用した。すなわち、同氏が独自に見出した「安定な面不斉を有する環状アミン類」という特異なキラル分子の合成に際して、キラルアルコキッドを不斉活性化剤として用いることでそのエナンチオ選択的不斉合成に成功した。本法で得られる光学活性な面不斉ア

ミン類は、各種転位や分子間反応により中心性不斉を有する多様な含窒素キラル化合物に立体特異的に変換することができ、新型の不斉合成素子として有用である。

2. オゾニドの異常転位による炭素-酸素結合形成反応の開発とその応用

同氏はオゾンによってアルケンを効率的に酸素官能基化する新手法を開発した。この反応は、ケイ素置換基を導入したアルケンにオゾンと作用させると付加型酸化反応が進行して α -シリルペルオキシカルボニル化合物が収率よく得られるというものであり、オゾニド中間体におけるケイ素移動が鍵となっている。本法で得られる生成物は、アシロインやジカルボニル化合物など種々の化合物に変換することができることから、総じて、アルケン炭素に多様な炭素-酸素結合を簡便に形成する合成法として有用である。

3. ケイ素-酸素結合形成反応およびケイ素-炭素結合形成反応の開発とその応用

同氏は「ケイ素の中心性不斉を有するキラルケイ素化合物」の化学について系統的な研究を行った。特に同氏は、多様なキラルケイ素分子の共通前駆体としてキラルシラノールに着目し、その不斉合成法として、「ジアステレオ選択的なケイ素-酸素結合形成反応」ならびに「エナンチオ選択的なケイ素-炭素結合形成反応」の開発に成功した。また、同氏はこれらの新手法により得られるキラルシラノール誘導体の立体特異的変換について検討し、[1,4]-retro-Brook転位をはじめとする多様な手法を開発するとともに、それら変換反応の立体化学経路を明らかにした。これらの手法で得られるキラルケイ素化合物は従来にはない生理活性物質、機能性材料への利用展開が期待される。

以上のように友岡氏は、新形式の分子構築法を開発し、それらを活用して多様な官能基を有する生理活性化合物や新機能が期待される化合物を立体選択的に合成することに成功した。また、面不斉ヘテロ中員環分子やキラルケイ素分子など非天然型のキラル分子を創出することに成功し、その応用研究を展開した。これらの内容は、有機合成化学に新しい手法、新しい有用化合物を提供する独創的かつ優れた業績である。よって、同氏の業績は有機合成化学協会アステラス製薬・生命有機化学賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。