

京都大学大学院工学研究科・助教 山本 武司 氏
Takeshi Yamamoto



(業績) 「不斉合成を変革する動的らせん高分子触媒の開発」

有機合成の発展は精密に構造制御された高分子の合成を可能なものとしつつあり、高分子主鎖に形成されるキラルらせん構造を利用したキラル機能性材料の開発が進められている。特にキラル触媒としての応用においては、高分子構造に基づいた触媒の回収・再利用性の向上のみならず、触媒活性や立体選択性の飛躍的向上により、従来のキラル低分子触媒を凌駕するキラル高分子触媒が創製できるものと期待される。しかしながら、完全な一方巻きらせん構造の構築が求められることから、主鎖のキラルらせん構造を不斉源とする高分子触媒の開発は困難であった。山本武司氏は左右らせん間に平衡のある動的らせん構造を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)(PQX)に着目し、らせん不斉制御法の確立に基づいたキラルらせん高分子触媒の開発をおこなってきた。以下に代表的な業績の概要について示す。

1. 溶媒依存性キラリティ可変らせん高分子触媒の開発

キノキサリン環の5,8位にメチル基を有するPQXは動的らせん構造を形成し、6,7位にキラル側鎖を導入することで主鎖にらせん不斉を誘起することができる。同氏はPQXのキラル側鎖構造を検討することでらせん不斉誘起の効率化を達成し、誘起されるらせん不斉を溶媒により完全に制御できることを示した。このキラルPQXにアキラルな触媒部位を導入することで、主鎖の動的キラルらせん構造を不斉源とするキラリティ可変触媒を開発した。

① 単座ホスフィン型キラルらせん高分子配位子

PQXの側鎖に単座ホスフィン部位を導入したらせん高分子配位子を開発し、不斉パラジウム触媒反応において高いエナンチオ選択性を実現した。スチレンの不斉ヒドロシリル化においては、エナンチオ選択性の低下を伴うことなく高分子触媒の8回の再利用に成功し、*meso*-メチレンシクロプロパンの不斉シリルホウ素化においては、高分子構造に由来する触媒活性の顕著な向上を見出した。これらの反応において、配位子の溶媒依存性らせん不斉制御を利用することで、生成物の鏡像異性体の高選択的作り分けを達成した。

② 二座ビピリジン型キラルらせん高分子配位子

PQXに二座ビピリジン部位を導入したキラルらせん高分子配位子は、銅触媒によるオレフィンの不斉シクロプロパン化において高いエナンチオ選択性を発現した。また、ホウ素上に不斉炭素を有する α -アミノベンジルボロン酸エステルの銅触媒分子内カップリング反応にキラルらせん高分子配位子を利用することで、ラセミ体基質を高光学純度の生成物へと変換するエナンチオ収束

的反応を開拓した。これらの反応においても、配位子の溶媒依存性らせん不斉制御により鏡像異性体の作り分けを達成した。

③ 4-アミノピリジン型キラルらせん高分子求核触媒

PQXに4-アミノピリジン部位を導入したキラルらせん高分子求核触媒は不斉Steglich転位反応において高い触媒活性とエナンチオ選択性を示し、触媒性能の低下を伴うことなく、11回の触媒再利用を達成した。また、らせん高分子構造により分子内反応が分子間反応に優先して進行することを見出し、高分子触媒の新たな意義を提唱した。

2. キラルゲスト応答性らせん高分子触媒の開発

動的らせん高分子はモノマーユニット間の協働作用を特徴としており、キラルゲストの不斉の偏りを高分子主鎖のらせん不斉として増幅できることが知られている。この不斉増幅効果を触媒的不斉合成に利用するために、同氏はボロン酸側鎖をゲスト受容部位として導入したアキラルPQXへのキラルゲストによるらせん不斉誘起法を確立した。光学活性アミノアルコールが優れたキラルゲストとして作用し、アキラルな高分子配位子にもらせん不斉を効率的に誘起した。このキラルらせん高分子配位子を不斉パラジウム触媒反応に用いることで、誘起されたらせん不斉に応じた生成物の鏡像異性体の高選択的作り分けを達成した。また、らせん高分子の不斉増幅効果により、キラルゲストの光学純度よりも高いらせん方向過剰率でらせん不斉を誘起することが可能であり、キラルゲストを大幅に上回る高い光学純度で生成物を得ることに成功した。

以上、山本氏は動的らせん構造を有するPQXに完全な一方巻きらせん不斉を誘起する手法を確立し、反応条件により生成物の両鏡像異性体を高選択的に作り分けられるキラリティ可変触媒を創製した。反応機構の異なる様々な反応において高いエナンチオ選択性を実現したことは、高分子のキラルらせん構造を不斉反応場を用いることの有用性を示している。また、触媒活性やエナンチオ選択性の向上のみならず、高分子構造に由来する反応機構制御や不斉増幅を実現したことは、キラル高分子触媒の意義を示すものであり、世界的にも高く評価されている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴]

平成22年 京都大学大学院工学研究科博士課程
研究指導認定退学
現在 京都大学大学院工学研究科 助教