

公益財団法人富山第一銀行奨学財団

理事長 横田 格 殿

助成研究成果概要報告書

教育機関名 : 富山大学	助成金額 :	800 千円
研究代表者 : 會澤宣一	所属 : 学術研究部工学系	職位 : 教授
研究題目 : 高価な不斉配位子を必要としない簡便な不斉合成触媒の速度論的合成法の開発		

研究概要

Ru(II)等の不斉金属錯体触媒は医薬品、香料、農薬などの製造において極めて重要である。しかしながら、ホスフィン等の空气中で不安定な不斉リン配位子や合成が煩雑な不斉多座配位子が必要なため、配位子の不斉合成や光学分割の煩雑さ、収率の悪さ、コスト等の課題がある。本研究は、不斉合成した配位子を用いずに、遷移金属錯体の速度論的性質である逐次的な置換反応を巧みに用いて、不斉でない配位子を用いて簡便に不斉水素化触媒や不斉還元触媒を提供する新規な合成法を提案するものである。不斉配位子を持たない不斉錯体の置換反応による合成法はこれまで国内外を問わず報告されておらず、極めて画期的な合成手法となる。また、金属錯体の多座配位子の置換反応は溶媒の攻撃による解離がなければ、逐次的に（1配位基ずつ）生じるため、あらゆる遷移金属イオンにおいて、アミノ酸等の不斉多座配位子を有する不斉錯体を出発として、不斉でない配位子の置換反応によって、新たな不斉錯体を合成できる可能性がある。従って、このような不斉伝搬による不斉錯体の速度論的合成法は、学術的にも極めて波及効果は大きい。さらに、不斉金属錯体は、不斉合成触媒としても有用なため、安価で簡便な医薬品、香料、農薬等の不斉合成に広範囲の応用が可能であり、産業への波及効果も大きい。

成果要約

p-シメン環を有するクロリド架橋ルテニウム(II)二量体を原料に用いて、L-メチオニンと反応させることによって *p*-シメン環と L-メチオニンをもつルテニウム(II)モノマーを新たに合成した。本錯体は、³¹P NMR や円二色性スペクトル測定の結果、L-メチオニンの α -水素が立体選択的に外側を向くために、ルテニウム(II)周りの絶対配置は *S* 配置を取ることが明らかになった。また、本錯体は、ルテニウム(II)と L-メチオニンのモル比を変えても、また pH を変えても、*S* 配置をもつ 1:1 モノマーが選択的に合成できることも明らかになった。本不斉錯体に、触媒の配位子としては有効なホスフィンである、不斉を持たない 2-ジフェニルホスフィノエチルアミンをメタノール中で反応させると、L-メチオニン錯体のルテニウム周りの不斉が伝搬し、新たな不斉錯体が生成していることが ³¹P NMR や円二色性スペクトルより示唆された。本錯体が単離できれば、ケトン類の不斉水素化反応等の不斉合成触媒に有用であると期待される。本合成法は、天然に存在する L-アミノ酸を用いて簡便に生成する不斉錯体を利用し、不斉リン化合物を用いずに不斉触媒を合成できる画期的な反応となりうる。さらに、配位性が強い溶媒である水中においても、同様にアミノ酸錯体を用いて不斉配位子を用いずに不斉錯体が合成できるかを、水溶性錯体を用いて検討している。現在トリス (L-システナト) コバルト(III)錯体や 1,4,7-トリアザシクロノナンを固定配位子とした L-メチオニン錯体が立体選択的に不斉錯体を与えることがわかってきており、今後、水溶液中の反応にも、本不斉伝搬による合成法を拡張できる可能性が期待できる。

<p>研究成果 発表状況</p>	<p>【雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、作成 Web ページ、特許権等の出願・取得状況】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 不斉錯体合成の基礎となった研究成果 “Enantiomeric NMR signal separation mechanism and prediction of separation behavior for a praseodymium(III) complex with (<i>S,S</i>)-ethylenediamine-<i>N,N'</i>-disuccinate” S. Aizawa, M. Okano, <i>Magn. Reson. Chem.</i>, 58(10), 941-948 (2020.6). DOI: 10.1002/mrc.5062 ・ 有機合成触媒反応の反応機構を速度論的手法で解明した研究成果 “Kinetic Investigation of Pd(II)-Catalyzed <i>ortho</i> C-H Iodination of Benzamide with I₂” S. Aizawa, Y. Takeuchi, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>, 94, in press (2021). 		
<p>経費の 執行状況</p>	<p style="text-align: center;">区 分</p>	<p style="text-align: center;">執行額 (円)</p>	<p style="text-align: center;">備 考</p>
	<p>【物品費】 合成用試薬、器具類</p>	<p style="text-align: center;">800,000</p>	
	<p>【旅費】</p>		
	<p>【謝金】</p>		
	<p>【その他】</p>		
	<p style="text-align: center;">合計</p>	<p style="text-align: center;">800,000 円</p>	