

新規機能性高分子材料のモノマー設計

—ホスフィノイル化糖を配位子とする多点制御ルイス酸触媒の開発と 非天然型アミノ酸前駆体の立体選択的合成への応用—

藤本 哲也・山本 巖

1. 緒言

高選択的触媒的不斉反応の開発は、現在の有機化学の最重要課題であり、これまで数多くの不斉触媒が開発されている。それらの中で、BINAPのように、酵素を越える高いエナンチオ選択性を発揮するものも報告されているが、多くの場合、エナンチオ選択性、化学選択性、収率等に未だ問題点を抱えている。合成触媒と酵素との大きな相違は、合成触媒は反応点、反応基質を1点、一方のみ制御しているのに対し、酵素は複数の活性点で、基質双方を活性化し、面選択性を制御している点にある。

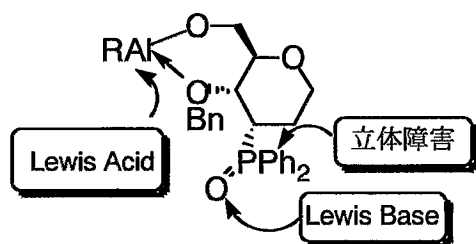
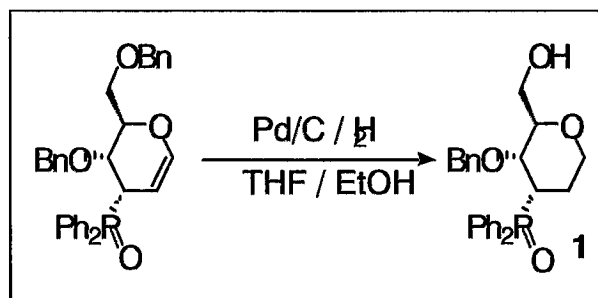


図 1

本研究では、酵素をモデルとし、反応を多点制御する触媒、即ち図1に示すように、安価で容易に入手出来る糖（グルコース、ガラクトース

等）を基本骨格とし分子内に Lewis 酸部分と Lewis 塩基部分を同時に有する触媒を開発し、



それらが互いに協力援助しながら反応を制御する方法を開発応用することにある。

2. 実験方法と結果

配位子 1 の合成は下記スキームに従って合成した。触媒量（10%）の合成した配位子 1 を用い、ルイス酸存在下、ジクロロメタン中 -78°C でイミンのシアノシリル化反応を行ったところ、光学純度 31%、化学収率 99% 以上で非天然アミノ酸前駆体を得た。現在のところ、エナンチオ選択性はあまり良くないが、配位子、ルイス酸等の検討により満足できる結果が得られるものと考えている。

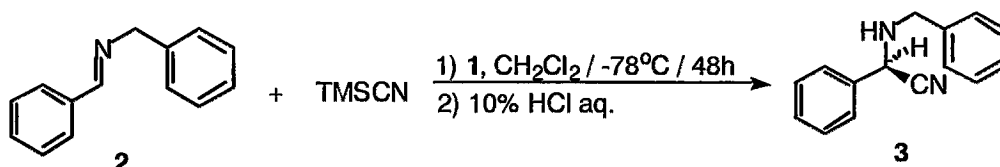


Table 1. Catalytic Enantioselective Cyanosilylations of Imine

Entry	1 (mol%)	Lewis Acid	Yield ^{a)} (%)	$[\alpha]_{\text{D}}^{\text{b)}$ (deg)	O.P. (%)
1	10	EtAlCl_2	77	+1.470	2
2	10	Et_2AlCl	>99	+22.219	31

a) Isolated Yield.

b) Reported Value for (S) -2-Benzylamino-2-phenylacetonitrile

is $[\alpha]_{\text{D}} = -71^{\circ}$ ($c = 1.0$, CHCl_3).