

(2) 不斉な配位性原子を利用した遷移金属触媒反応場の精密不斉空間制御と高選択的不斉触媒反応への応用研究

有機分子には右手と左手の様に、互いに形は同じでも重ね合わせる事が出来ない、言わば鏡に映した関係（鏡像異性）が存在するものがあります（図1）。この様な性質を持つ分子を不斉分子と言います。不斉分子を生成する反応は、通常、両方の異性体を同じ量だけ生成しますので、片方だけを選択的に生成することが出来る不斉合成反応の開発は困難かつ重要な課題です。



図1. 右手の分子と左手の分子*

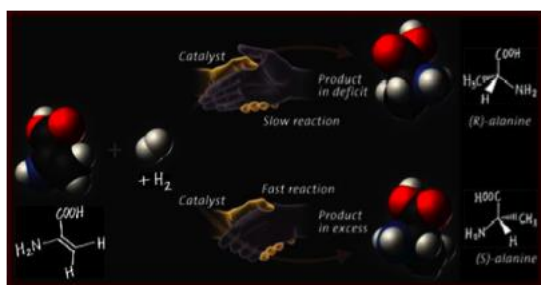
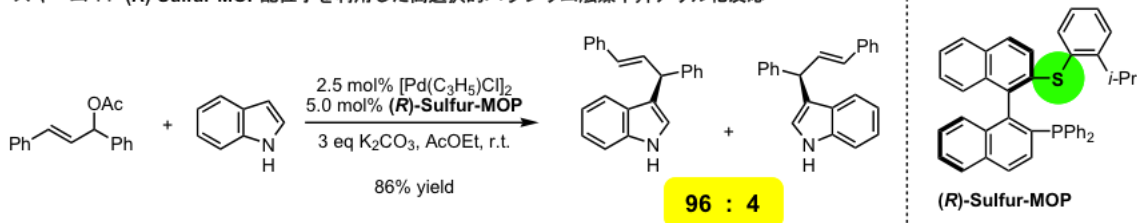


図2. 握手のし易さと触媒が鏡像異性体を作分ける原理は同じ*

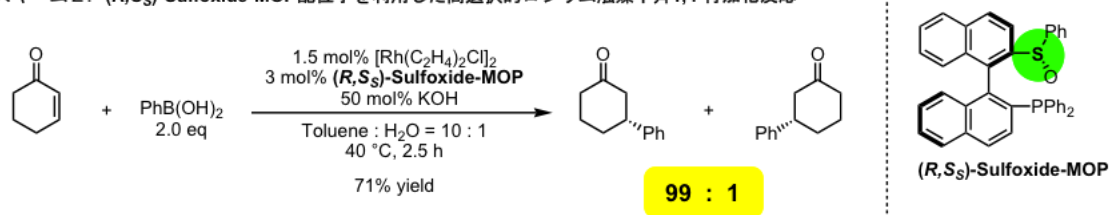
ところで、私達が反応開発に利用している遷移金属錯体は、金属および金属に配位結合している配位子から出来ています。従って、不斉な配位子を用いることで、反応が進行する金属近傍の空間（反応場）も不斉な空間となり、右手の分子と左手の分子を識別して作り分けることが可能になります（図2）。私達は、この様

な原理に基づいて、金属と直接結合する不斉な配位性原子を利用した反応場の精密不斉空間制御と高選択的不斉触媒反応への応用を研究しています。現在までに、それ自身は不斉ではありませんが金属に配位すると不斉となるスルフィドを利用したインドールのパラジウム触媒不斉アリル化反応（スキーム1）、およびその酸化物である不斉スルホキンドを利用した α,β -不飽和カルボニル化合物のロジウム触媒不斉1,4-付加反応（スキーム2）において、それぞれ96 : 4および99 : 1と極めて高い不斉選択性を達成しています。

スキーム1. (R)-Sulfur-MOP配位子を利用した高選択的パラジウム触媒不斉アリル化反応



スキーム2. (R,S₅)-Sulfoxide-MOP配位子を利用した高選択的ロジウム触媒不斉1,4-付加反応



*ノーベル財団公式ウェブサイトから引用