

## 第4回 北陸銀行若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名	所属・職名	助成金額	
遠藤恒平	金沢大学物質化学系化学コース・准教授	800,000円	
研究課題名	複核錯体触媒を用いる直接的不斉メチル化反応の開発		
研究の概要	<p>〔研究開始当初の背景、研究の目的、研究の方法等について記入〕</p> <p>メチル基 (<math>-CH_3</math>) は有機置換基として水素 (-H) に次いで小さく、数多くの生理活性物質に含まれている。メチル基が置換した不斉炭素原子は幅広く存在するが、その立体的な作り分けには問題点が多い。メチル化試薬が限られている点、また立体選択性的なメチル化が、より炭素鎖の長いエチル化よりも困難である点から、直接的なメチル化反応の開発は立ち後れている。反応性や立体選択性の問題から目を背け、エチル基といった長いアルキル鎖の導入法が盛んに研究された一方、メチル基よりも頻繁に見られる置換基ではないため、現実的に用途が少ないことが 1 つのネックとなっていた。本研究では、独自の複数の金属原子を含む光学活性な触媒、メチル化剤として入手容易なトリメチルアルミニウムを用い、直接的不斉メチル化反応の開発に取り組む。</p>		
研究の成果	<p>(1) メチル化による高立体選択性的な 3 級不斉炭素原子 (1 つの水素原子と 3 つの炭素原子が置換している炭素原子) の構築に成功した。また、本反応を活用する天然物の合成も示した。その研究過程において、我々の開発する触媒が、4 級不斉炭素原子の構築を可能にすることを見出した (4 つの炭素原子が置換している炭素原子)。4 級炭素原子の立体選択性制御は特に難しい。また今回、見出した反応は、他の触媒を用いると進行しない。既に論文を投稿し、欧州トップジャーナルに掲載された。</p> <p>(2) 本反応を活用することで、フラノン誘導体の合成に成功した。従来の形式の反応では、生成物の構造に制限があり用途が限定的であったが、フラノン骨格は古くから合成中間体として着目されている。それにも関わらず、4 級不斉炭素原子を骨格に有するフラノン誘導体を、化学選択性的に合成することが困難であった。本成果は、4 級不斉炭素原子を供給する小分子ユニットとして、合成用途が高い。現在論文投稿準備中である。</p> <p>(3) さらに、フッ素原子が置換した『トリフルオロメチル基』の活用にも成功した。トリフルオロメチル基は、メチル基 (<math>-CH_3</math>) に置換する 3 つの水素原子がフッ素原子に置き換わったもの (<math>-CF_3</math>) である。大半の医薬品にフッ素原子は含まれているが、メチル基とトリフルオロメチル基の置換した不斉炭素原子構築法は極めて少ない。本研究は、新しい合成ユニットとして高立体選択性的に合成することに成功した。現在論文投稿準備中である。</p>		
研究成果発表状況	<p>〔雑誌論文、学会発表、図書、新聞掲載、研究に関連して作成したWebページ等について記入〕</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 53, 606.</li> <li>日本化学会第93春季年会 1F5-47A, 2013年3月22日, 立命館大学</li> <li>投稿準備中</li> <li>投稿準備中</li> </ol>		
経費の執行状況	区分	執行額(円)	備考
	備品	214,515	有機合成用装置など
	物品	477,675	有機合成用試薬など
	謝金	75,210	講師旅費など
	その他	32,600	学会参加費など
	計	800,000	