

第9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	
山田 耕平	医薬保健研究域 薬学系・助教	730,000円	
研究課題名	安定性・操作性・反応性に優れた実用的酸化剤の開発		
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>オレフィンのエポキシ化に最も汎用される非金属反応剤は <i>m</i>CPBA と DMDO であるが、入手、保存、性状、反応条件において一長一短があり、これらの課題を克服した酸化剤の開発が求められている。筆者らは安定性・操作性・反応性に優れたトリアジン型アルキル化剤を種々開発しており、この知見と利点を活用して真に実用的な酸化剤の開発を行うこととした。この酸化剤は安定性・操作性に優れているため、従来法にとって代わるポテンシャルを有する。筆者は、その有用性・実用性を確認するために、溶媒効果の検証と、種々のオレフィンのエポキシ化を行い、その適用範囲を調査し、本酸化剤の反応性の検証、及び反応機構の解明を行った。</p>		
研究の成果	<p>合成法の確立及び物性調査：メトキシ基やトリル基などの置換基を有する酸化剤の検討を行ったが合成法や物性の点で難があった。フェニル基を有するトリアジンから合成した酸化剤は、純度の高い針状結晶であり、DSC 測定から他の過酸化化物よりも安定性に優れていることが示された。</p> <p>溶媒条件の検討：種々の有機溶媒でオレフィンのエポキシ化を行ったところ、いずれの溶媒でも高収率で目的物が得られる一方、ドナー数の大きな溶媒ほど反応時間の延長が観測された。この溶媒効果から分子内水素結合の存在と環状遷移状態の反応機構が推察された。</p> <p>種々のオレフィンを用いた反応性の検証：比較的電子密度が高いオレフィンのエポキシ化は短時間・高収率で反応が進行する一方、一置換オレフィンや不飽和カルボニル化合物に対しては反応時間の延長が必要であった。また、隣接基関与による高立体選択性が観察された。cis オレフィンに対して立体特異のエポキシ化が進行したことから、協奏的な反応機構が推察された。酸に不安定なグリカールに対するエポキシ化は専ら DMDO が用いられてきたが、本反応剤でも高収率で目的物を得ることができた。</p> <p>本研究の意義、今後の展望：本酸化剤 (Triadox と命名) は、安定性・操作性・反応性に優れた実用的酸化剤であることが示された。今後は従来法にとって代わってエポキシ化のスタンダードになることが期待される。</p>		
研究成果発表状況	<p>論文発表：K. Yamada, Y. Igarashi, T. Betsuyaku, M. Kitamura, K. Hirata, K. Hioki, M. Kunishima An isolable and bench-stable epoxidizing reagent based on triazine: Triadox, <i>Org. Lett.</i> 2018, <i>20</i>, 2015-2019.</p> <p>学会発表：五十嵐佑貴、○別役樹、山田耕平、国嶋崇隆、新規トリアジン型酸化剤の開発と反応、日本薬学会第 137 年会</p>		
経費の執行状況	費目	事項 (主な使用事項を記載)	執行額 (円) (費目毎総額を記入)
	物品費	実験用試薬 (クロロホルム-d)、実験用消耗品 (Pierce Spin Columns - Snap Cap) 外	730,000
	旅費		0
	人件費・謝金		0
	その他		0