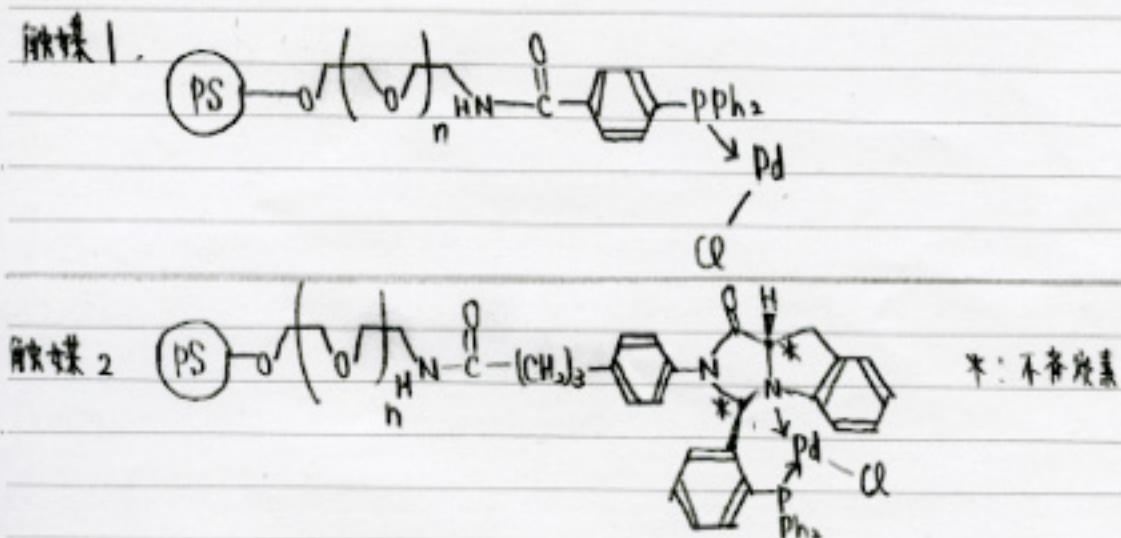
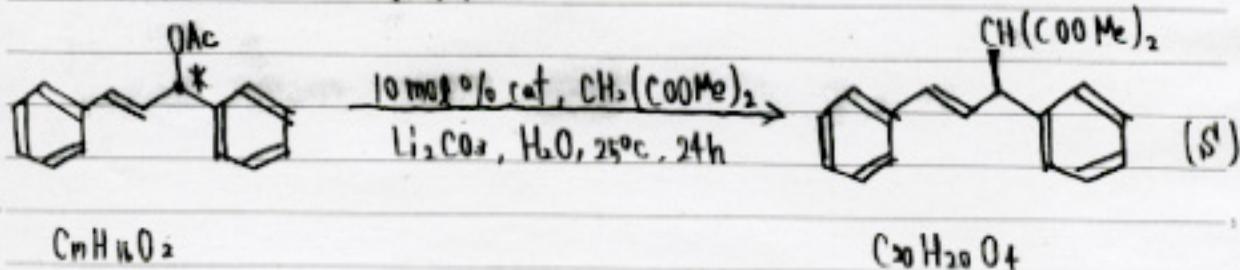


水中での Pd 触媒を用いた不斉合成



- どちらの触媒も面親媒性で水中での選択反応が実現可能。
- 出発物質の 10% のモル量以下で反応が進行する。
- 触媒 2: 関しては更に立体制御が可能である。

$$\text{基質のモル数} = 0.100(\text{g}) / 252.30(\text{g/mol}) \doteq 3.96 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

$$\text{理論収量} = 3.96 \times 10^{-4}(\text{mol}) \times 324.37(\text{g/mol}) \doteq 0.128(\text{g})$$

理論収量のうち (S)-1 体の割合はどれくらいか??

触媒1を用いた場合

収量 0.0314 (g)

收率 $0.0314 \div 0.1286 \times 100 \approx 24.4\% \text{ (手)}$

エナンチオマー過剰率 (enantiomeric excess; eeと略す)

$ee = 53.15 - 46.85 = 6.30 \text{ 手} \quad (S)-\text{体過剰} \quad (\text{キラルHPLC参照})$

→ 100個の分子を合成して(手) (S)-体は53個, (R)-体は47個

→ 選択的合成とは言えない。

触媒2を用いた場合

収量 0.0362 (g)

收率 $0.0362 \div 0.1286 \times 100 \approx 28.1\% \text{ (手)}$

エナンチオマー過剰率

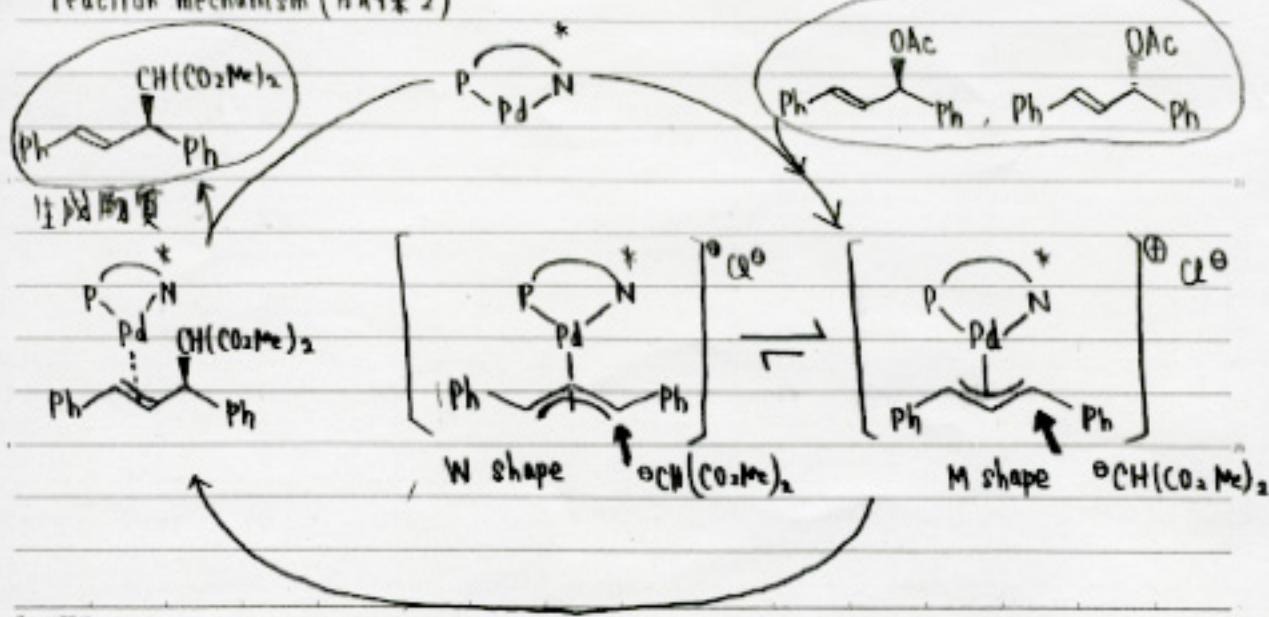
$ee = 92.38 - 7.62 = 84.76 \text{ (手)} \quad S\text{-体過剰} \quad (\text{キラルHPLC参照})$

→ 100個の分子を合成して(手) (S)-体は92個, (R)-体は8個

→ (S体の)選択的合成が極めて有用。

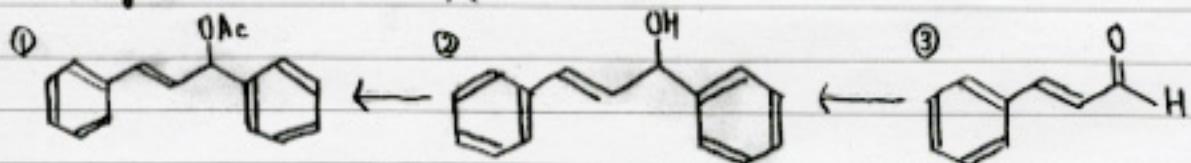
生成物質

reaction mechanism (触媒2)

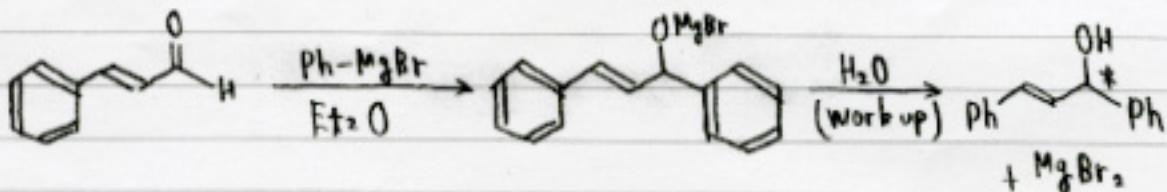
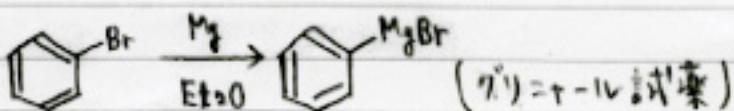


・金属触媒の有用性

Grignard reactionとの比較



(?) = τ -BuLi 反応



性質と一緒くMgBr、特に量が多い除いて手間かかる。

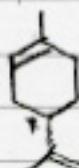
触媒反応のように回収・再利用ができるが質量必要。

キラル制御ができない。



今回用いた触媒は、全ての問題点を克服している。

参考・追記



(R)-リモネン

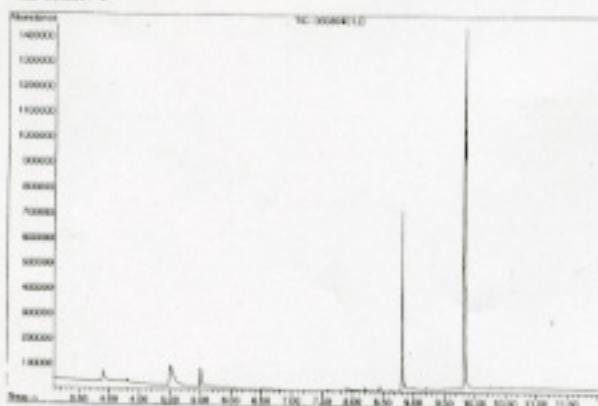
オレンジの香り

(S)-リモネン

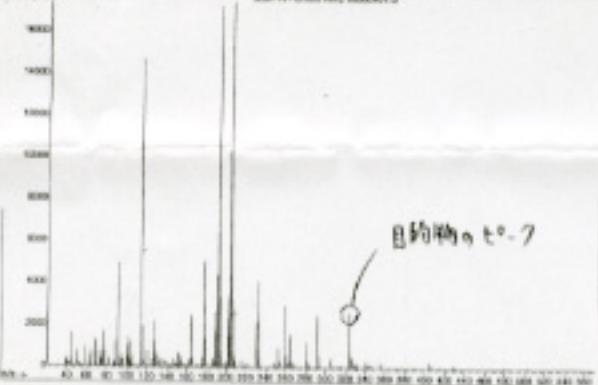
レモンの香り

上図のようないリモネンには1対の鏡像異性体があり、片々の味覚は2つを別のものと認識している。味覚のみが異なり、は体に他の悪影響を及ぼさないものならばよいが、身の回りに存在する化合物は数限りなくあり、中には悲惨な事態をもたらすもの代表例や豪害サリドマイドである。これは妊娠のつわり止めとしてヨーロッパを初めとして日本でも生産・販売された。サリドマイドにも1対の鏡像異性体はあるのだが、一方は確かな薬理作用があるが、他方は胎児への畸奇形成を誘発することが報告されている。（話はもう少し複雑である。詳しくは調べて下さい）。このように有機合成化学、とりわけ医薬合成化学の分野では、立体制御というか大きなテーマになってしまい、沢山の研究者達が自由自在な立体制御を見つめ毎日心血を注いでいる。それと同時に考え方いかなければならぬのは環境を配慮した有機化学、すなはちグリーンケミストリーである。水中での遷移金属錯体を用いた有機反応といふのは、環境を志向して水という溶媒の中で行うといふ制限を逆手に取って高い立体制御性を得ることに成功した実験例である。私はこれまで有機合成といふものに魅了され、天然物の合成に興味を抱いてきた。しかし、単なる合成就だけではなく、いかに効率よく、高選択的に目的物を得るかといふことに対する意識がいかに大切で、これから21世紀の有機化学のキーワードになるかを今日知ることができ、今までの考え方の狭さを痛感した。この体験をきっかけに自分が有機化学者としてどのようなアプローチをしていいからか可能枠を探してみようと思う。

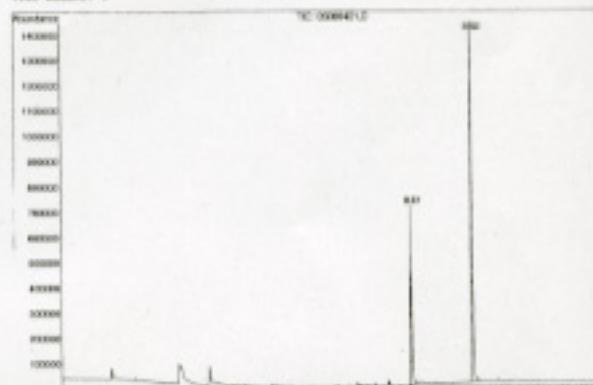
File : C:\USERS\KAWA\DESKTOP\Snapshot\10080401.D
 Operator :
 Recorded : 4-Aug-2005 16:56 using Agilent Chem3D
 Instrument : INSTRUMENT
 Sample Name :
 Run Date :
 Vial Number : 1



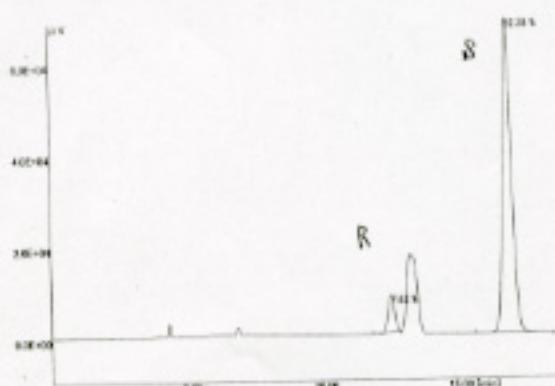
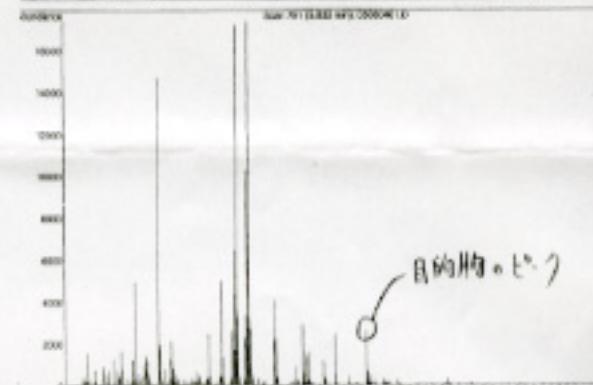
Mass Spectrum: Scan 741 (100.00000/10000401.D)



File : C:\USERS\KAWA\DESKTOP\Snapshot\10080401.D
 Operator :
 Recorded : 4-Aug-2005 16:56 using Agilent Chem3D
 Instrument : INSTRUMENT
 Sample Name :
 Run Date :
 Vial Number : 1



Mass Spectrum: Scan 741 (100.00000/10000401.D)



ファイル名: sample2005.GH

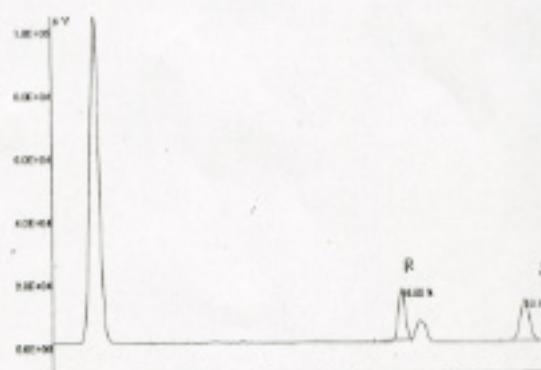
コメント:

test

Vial #: 1 Back #: 1
 追入日 : 4-Aug-2005 17:39:10
 現在日時 : 4-Aug-2005 17:39:58
 ユーザー : KAWA
 ターブル : 300361
 システムプログラム:

# ピーク名	tR [分]	面積 [μV.Sec]	定義値
1	10.583	131043.858	1.000
2	10.953	1501598.731	1.000

ピーク面積値: 1322043.689 (μV.Sec)



ファイル名: sample1004.GH

コメント:

test

Vial #: 1 Back #: 1
 追入日 : 4-Aug-2005 17:15:28
 現在日時 : 4-Aug-2005 17:39:58
 ユーザー : KAWA
 ターブル : 300361
 システムプログラム:

# ピーク名	tR [分]	面積 [μV.Sec]	定義値
1	10.725	224856.074	1.000
2	11.333	230803.641	1.000