

1. 研究課題名：高次環境調和型反応の開発－反応空間と触媒機能の同調的相乗化－

2. 研究期間：平成18年度～平成21年度

3. 研究代表者：香月 昂（九州大学・大学院理学研究院・教授）

#### 4. 研究代表者からの報告

##### (1) 研究課題の目的及び意義

有機合成は現代社会を支える様々な機能性物質を供給するための最も重要な手段である。資源の枯渇さらには物質生産に伴う副生成物の環境への悪影響が危惧される中、必要最少量の資源とエネルギーを用いて効率的に有用物質を合成する方法論の開拓は緊急の課題である。本研究は、有機化合物の機能発現に密接に係わっている酸素および窒素官能基の導入法に関して、上記の課題の解決を図ることを目的とするものである。すなわち本研究では、反応効率化の鍵である触媒の機能を最適化するために、目的の触媒機能に同調して反応空間を制御することにより、反応の活性化エネルギーを下げるとともに反応の立体化学の制御を行ない、反応の効率の向上および温和な反応条件の実現を図る。これにより、省資源、省エネルギー型の有機合成の実現を目指すものである。特に、原子効率の高い分子状酸素、過酸化水素水およびアジド化合物を温和な条件下で活性化する触媒を開発して、反応に伴う副生成物が水あるいは窒素など環境に受け入れられる物質となる環境調和型官能基導入反応の開発を目指している。また、本研究の実施によって、新たな反応制御要因を見出し、それらを利用してこれまでにない反応制御法の開発を行うとともに新たな物質変換法を創出して、合成化学の進展に資することも目指している。本研究の成果は持続型社会の実現に貢献するものであり、大きな意義を有している。

##### (2) 研究の進展状況及び成果の概要

本研究の主要課題である分子状酸素、過酸化水素水およびアジド化合物の効率的な利用による環境調和型合成の実現を目指して、自己組織化され多重触媒機能をもつ動的分子触媒の開発研究を実施した。大気中酸素を用いるラセミのアルコールの酸化的速度論分割の研究では、金属上で基質を捕捉する従来の酸化触媒と異なり、配位子との水素結合生成で基質を捕捉する新たな自己組織化触媒の構築を検討して、分割の効率の向上を実現した。過酸化水素水を用いる不斉酸化の研究では、反応系中で構築されるチタン－サラン錯体を用いて高エナンチオ選択的エポキシ化を達成した。この錯体は簡単に合成されることから実用化が期待される。一方、スルホ酸化でも、アルミニウム－サラレン錯体を用いることによって高エナンチオ選択性を達成することができた。さらに、鉄－サラン錯体触媒を導入して、過酸化水素を用いた水溶媒中での高エナンチオ選択的不斉スルホ酸化を実現した。水溶媒中での不斉合成反応は、界面活性剤の機能を賦与した触媒を用いて達成されているが、今回の結果は簡単な構造の触媒で達成した最初の例である。アジド化合物を用いるナイトレン移動反応でも高エナンチオ選択性を達成するとともに、触媒の小分子量化に向けた試みで有用な知見を得ることができた。水から水素を発生させる錯体触媒に関しても、電子移動過程の解明が進みつつあり効率も大きく改善された。研究は計画に沿って順調に進展している。

#### 5. 審査部会における所見

##### A（現行のまま推進すればよい）

本研究課題の目的は、精密有機合成において急務の課題である環境調和型の不斉合成反応を実現するために、類例のない「高次の反応場応答性」を備えた動的触媒によって、生体反応系に匹敵する立体選択性と環境調和性を備える官能基導入反応を開発することにある。予定された研究項目は、研究計画に沿って概ね順調に進んでいる。導入された備品も触媒の構造と反応経路の解析に有効に利用されている。新規触媒反応を探索する研究課題では、当初の予想を超える成果も得られている。過酸化水素を反応剤とする不斉エポキシ化とスルホ酸化、アジド化合物を用いるオレフィンの不斉アジリジン化は、いずれも新しい触媒設計の基礎となる重要な発見として高く評価できる。新規不斉反応の探索と反応機構の解明を両輪にして進めることで、研究目的を達成するに十分な成果が期待できることから、現行のまま推進すればよいと判断した。