

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名： ルイス酸精密反応剤の開発

2. 研究代表者： 山本 尚（シカゴ大学 教授）

3. 研究概要：

この研究では多様な酸触媒反応に対して、選択的で、汎用性の高い、常温、常圧、無公害溶媒で進行する完全反応触媒を開発することを目的として研究を実施している。

そのために触媒の配位子に脱離能の高い3次元型の配位子を設計、合成し、さまざまな溶媒中で活性な触媒を開発してきた。

SORST では CREST 期間で種々開発してきたものをさらにリファインしており、以下いくつかの特筆すべきテーマに焦点を絞って示す。

① エステル化触媒の開発

CREST 最終年度に見出した「環境に優しく、かつ物質・エネルギー収支に有効な Zr、Hf を主体とするルイス酸触媒」につきいろいろと検討した。

その結果、少なくとも10回以上の再利用が問題なく進行する手法の開発に成功した。さらに、塩化鉄その他の異種金属を微量併存させることで、触媒の活性と持続性が格段に向上することも、最近発見した。本研究は、名古屋大学石原グループで継続して研究を進めている。

② プロリンを不斉源とする新しい不斉触媒の開発

プロリンは安価な工業材料であるが、その構造を少し修飾し、カルボン酸部分をテトラゾールに変換することで、新しい不斉触媒を誕生させた。本触媒を数パーセント用いることで、ケトン等のカルボニル化合物をホルムアルデヒド、クロラール、フルオラール等の水溶性の各種アルデヒドの不斉アルドール合成に世界で初めて成功した。これによって合成した化合物は99%の光学純度を示しており、しかもさまざまな官能基に変換可能なため、有効なキラルビルディングブロック群となると予想される。本反応では、金属を一切使用しない、いわゆる「有機触媒」であることと、使用した触媒の回収再使用が容易なこともあって、今後の一層の展開が期待される。本反応開発は名古屋大学齋藤グループとシカゴ大学で継続して研究を進めている。

③ 不斉酸化触媒の開発

不斉酸化反応は不斉合成の根幹となる反応であるが、従来のシャープレス触媒では様々な問題があった。新しい触媒として CREST 時にアミノ酸由来の触媒を見出し、十分に高い光学純度(95%以上)の生成物が得られる。最近ではいっそう高い反応性と選択性(96-99%)の実現に成功した。本研究は名古屋大学で研究をスタートさせたが、その後シカゴ大学で、継続して研究を進めている。

④ デザイン型プレンステッド酸触媒の設計

ナフィオンを代替する超強酸型のブレンステッド酸触媒として、既にペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの簡便な合成法を確立し、既に市販されているが、これを、ポリスチレンに担持させることで、新しいブレンステッド酸固体触媒を開発できた。本法の特色は担持の簡便さと、応用範囲の広さにある。本研究については名古屋大学で研究を発足させ、現在も継続して石原グループで研究を進めている。

⑤ その他新規不斉合成の開発

主としてシカゴ大学で研究しているが、銀触媒を用いるカルボニル化合物の不斉のヒドロキシル化、銅触媒を用いる不斉のニトロソ・ヘテロディールスアルダー反応、ジルコニウム触媒による不斉ハロゲン化反応等も見出し、研究が飛躍的に進展している。

4. 中間評価結果

4-1 研究の進捗状況と今後の見込み

新規なLewis酸系触媒の使用を中心とする山本教授らのグループは、期中にシカゴ大と名古屋大に拠点が分かれたが、合成化学の上で、非常に強力なチームであり、特にCREST時代に見出したエステル化触媒、アミド化触媒、不斉酸化触媒等は、その活性向上、触媒の再生・再利用等にまで展開し、実用レベルに近づいた。また期中に見出されたプロリンを不斉源とする新規不斉触媒は、金属を一切含まない「有機触媒」なので、人工酵素にまで展望出来るものと評価できる。また、代表者独自の発想に基づく不斉触媒を用いる有機基幹反応(ヒドロキシル化、アルドール化、ディールスアルダー反応等)で、顕著な高い不斉収率を得ることに成功しており、当初の計画以上の成果となっている。

4-2 研究成果の現状と今後の見込み

現状でも、難度の高い有機合成に関し、独自のアイデアを生かした成果が出ており、国内外の評価も高い。

また、反応場の設計、触媒のリファインにより、ポリエステルやポリアミド類等の新しい高分子合成法にも展開しており、単に有機合成だけにとどまらず、高分子合成へも手法が応用されると「新化学技術」の鍵技術として大きな成果が見込まれるので、是非仕上げていただきたい。

4-3 総合的評価

全体として基礎研究において高い成果が得られており、また工業的応用の面でも有望な成果が得られつつあり、今後の期待される。重縮合反応関係の研究開発は工業的な意義が大きい、大学等で実際に優れた研究をしている研究者の数はそれほど多くない。その中であって山本尚教授の研究は今後も大いに注目されるべき研究である。今後有用性が確認され、この研究から発展し開発、工業化が実現すればインパクトは大きい。