研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 酸・塩基複合型超分子動的錯体を鍵とする高機能触媒の創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

石原 一彰(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

主たる共同研究者

赤倉 松次郎(愛知教育大学教育学部 准教授)

3. 事後評価結果

○評点

A+ 期待を超える十分な成果が得られている

○総合評価コメント

生体酵素は活性中心近傍に動的かつ立体特異的なポケットを形成し、高度な触媒機能を発現している。しかし、環境に優しい温和な反応条件下、酵素に匹敵する高度な機能を備えた、真に実用的な人工触媒を小分子サイズで開発することは困難である。本研究では、動的機能を備えた自己会合型超分子触媒を創製し、生体酵素を凌駕する高次立体化学制御有機反応プロセスの実現をめざした。

Diels-Alder 反応生成物のエンド/エキソ選択性は、通常基質の構造に依存する。ボロン酸、サイズの異なる光学活性ピナフトール、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンからなる三成分の自己組織化超分子不斉触媒を用い、キラル鍵穴のサイズを調節することにより、二重付加を抑制し、エンド/エキソ選択性を制御することに成功している。基質依存性の高いエンド/エキソ選択性を、触媒によって制御すると言う手法を確立したことは、高く評価できる。また、ジブチルマグネシウムと光学活性ピナフトールとの混合モル比を適切に制御することにより、二成分からなる配位結合型のキラル超分子触媒を開発し、配位子設計のみならず自己組織化の概念が触媒設計に有用であることを示した。

超原子価ヨウ素—キラル第四級アンモニウム塩触媒と共酸化剤である過酸化水素あるいは *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを組み合わせ、ケトフェノール類の酸化的分子内環化反応により、高収率、高エナンチオ選択的に、5員環のジヒドロベンゾフラン誘導体、あるいは α -トコフェノール合成の鍵中間体である6員環 2-アシルクロマン誘導体の合成に成功した。さらに、本反応をアミノケトン類の酸化的炭素—窒素結合反応へ拡張し、含窒素ヘテロ環化合物を、高い化学および不斉収率で得られることを示した。金属を用いず、ヨウ素を用いた本触媒系は、室温で進み、副生成物が環境負荷の小さい水である点に特徴がある。

研究代表者の強力なリーダーシップの下で、共同研究グループの計算科学成果を有効利用し、包括的に研究がすすめられている。研究成果は、*Science* の2報を含め、有力誌に掲載され、被引用回数も多い。国内特許はもとより国際出願が12件あり、活発な知財活動がなされている。

研究代表者の緻密な考察と設計に基づく超分子触媒研究によって画期的な成果が得られており、有機合成化学分野において世界を先導する研究と高く評価できる。