

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	1. 酸化・還元
中項目	1-1. オレフィンの酸化
小項目	1-1-1. エポキシ化（不斉エポキシ化）

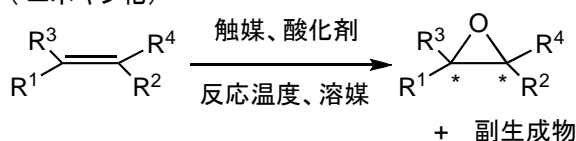
概要（200字以内）

エポキシ化の効率は、反応の選択性（立体、化学および位置）、収率、触媒の耐久性とともに酸化剤の有効酸素含有量、反応条件などに依存している。

金属錯体触媒の発展に伴い、様々な酸化剤を用いて高収率、高選択的な不斉エポキシ化が達成されている。今後の主要な課題は、温和な条件下で有効酸素含有量大きい分子状酸素や過酸化水素を効率的に用いて高収率、高選択的に進行する環境調和型不斉エポキシ化の実現である。

有機触媒を用いるエポキシ化の改善も今後の重要な課題である。

（エポキシ化）



反応の効率に関わる主な要因

- ・ 反応の選択性（立体、化学、位置）
- ・ 酸化剤の有効酸素含有量
- ・ 反応条件（反応温度、溶媒など）
- ・ 触媒回転数

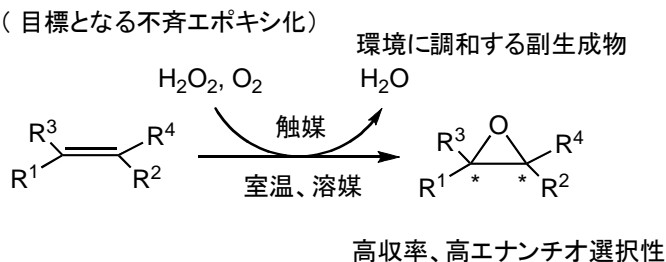
$$\text{有効酸素含有量}(\%) = \frac{\text{酸素原子量}(16)}{\text{酸化剤の分子量}} \times 100$$

現状と最前線

これまでに、さまざまな錯体触媒と酸化剤を用いて各種オレフィンのエポキシ化で高エンタチオ選択性、高収率が達成されているが、触媒回転数、原子効率、環境調和性になお改善の余地が残されている。この問題を解決するために、有効酸素原子量の大きな酸化剤、特に過酸化水素水を用いる不斉エポキシ化がチタン、ルテニウム、白金錯体などを用いて活発に研究されており、広範な基質で温和な条件下高エンタチオ選択性が達成されつつある¹。また、近年新たなバナジウム、モリブデン触媒が開発され、高エンタチオ選択性とともに高触媒回転数が達成されている。原子効率の向上を含め、今後のさらなる展開が期待される。

今後、効率的な酸化剤の利用、触媒の耐久性の向上、温和な反応条件を実現するために、不斉エポキシ化の反応機構の解明が不可欠である。反応機構に関する研究の一層の促進が求められている。

一方、溶媒は反応を行うために最も多量に使用される物質であり、その環境調和性の向上も重要な課題で



ある。既に他分野で研究が進行中であるが、不斉エポキシ化においても水溶媒利用法に関する研究の促進が望まれる。同時に、生成したエポキシドの簡便で効率的な単離法の開発は急務である。これまでも活発に研究されてきているが、単離法の改善とも関連して、不均一系不斉触媒の開発は重要である^{1b}。中でも、高選択的触媒が多数開発されている均一系不斉触媒の知見を有効に利用可能と考えられるポリマー担持型不斉触媒の開発は当面の重要な課題と考えられる。

枯渇の心配が伴う(主に後周期遷移)金属触媒に代わって、その心配のない有機触媒の開発も重要である。有機触媒を用いる高エナンチオ選択的反応が既に達成されており、今後過酸化水素水利用法の改善と触媒回転数の向上が重要な課題と考えられる。

最後に、分子状酸素、特に大気中の酸素を酸化剤に用いる不斉エポキシ化の開発は、極めて重要な課題である²。これまでに、アルデヒドなどの共還元剤の存在下で酸素を利用する先駆的な不斉エポキシ化が報告されているが、今後より効率的な反応系の構築が望まれている。

1) a) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2-5. b) *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457-2473.

2) “Transition Metals for Organic Synthesis” ed by M. Beller, C. Bolm, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Vol. 2.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 非共役オレフィンなど反応性の低いオレフィンにも広く適用可能な、過酸化水素を用いる一般的不斉エポキシ化の開発
- 2) 水溶媒中での触媒的不斉エポキシ化の達成
- 3) 高エナンチオ選択的ポリマー担持型不斉エポキシ化触媒の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 高エナンチオ選択的不均一系不斉エポキシ化触媒の構築法の確立
- 2) 大気中の酸素を酸化剤とする触媒的不斉エポキシ化が達成されることを期待している。

キーワード

不斉エポキシ化、分子状酸素、過酸化水素水、環境調和、官能基導入

(執筆者： 香月 昂)