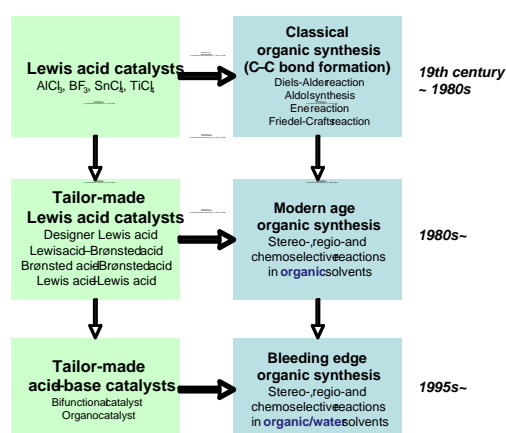


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-1. C-C 結合生成
小項目	3-1-8. ルイス酸を利用する方法

概要（200字以内）

すべての元素はルイス酸としての性質を示す。この特性にハイライトが当てられ、斬新な分子性酸触媒が次々と世に送りだされてきた。この分野は酸と塩基の協同性をもつテーラーメイド触媒の化学へと変遷しつつあり、C-C 結合生成に新境地をもたらしている。C-C 結合は有機分子の基本骨格そのものであるため、ルイス酸の化学は基幹化学物質および医薬や高分子など生活に密着した物質群に多様性と新しい社会的価値を提供し続ける。

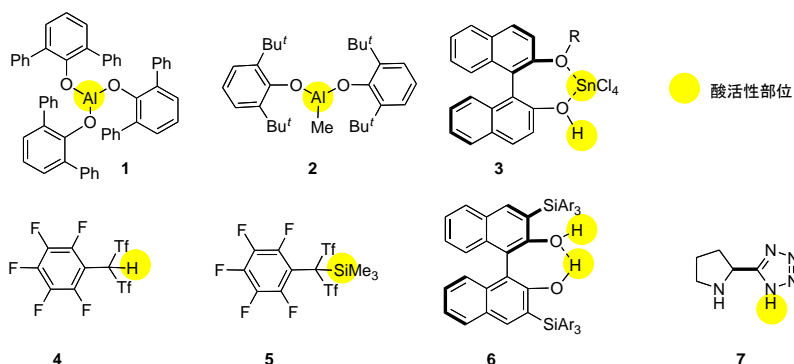


現状と最前線

物質を作り上げる最も基本となる炭素と炭素の結合を作る有機反応の大半は、酸触媒によって進行する。酸触媒の原点は古く有機化学の創成期である 19 世紀遡ることができ、塩酸や硫酸のブレンステッド酸、塩化アルミニウムやフッ化ホウ素等のルイス酸が伝統的に使われてきた。ここ 30 年くらいをかけて、これら古典的な酸触媒は人工的に分子修飾され、環境に優しい多彩な分子性酸触媒（分子性ブレンステッド酸触媒も含む）が編み出されてきている。不斉合成を含む精密有機合成への応用も可能となり、有機合成の懸案をなす諸問題がつぎつぎと解決されてきた。分子性酸触媒の概念は、予測される（不斉）炭素骨格合成の大きな需要に対して、ひとつの明快な方向を示し、この分野の発展の基礎となる指導原理をこれまで築き上げてきたといえる。今日では、分子性酸触媒は世界各地で日常的に用いられているが、その大半は山本尚氏（現米国シカゴ大学教授）の酸触媒設計に発想の源流を見いだすことができる。その意味で、我が国固有の独自の有機合成法としても位置づけられるが、今後は持続型社会のなかでこの分野の優位性の確保を目指した飛躍的な進展が望まれる。

古典的ルイス酸では、C-C 結合生成における反応性と選択性の制御が極めて困難である。ルイス酸に適切な配位子を結合させ、その複雑な分子会合を抑制して、単一分子としての性質を引き出すことにより、高い反応性や新しい選択性を獲得できることがデザイン型アルミニウムルイス酸（例えば 1 や 2）の化学で主に実証されて以来、1980 年代後半には、ブレンステッド

酸とルイス酸、或いは、ブレンステッド酸同士を複合した複合酸触媒が新たに提案され、その後ルイス酸とブレンステッド酸双方を統合したテーラーメイド酸の化学へと至っている。例えば、スズとビナフトー



ルを組み合わせた触媒 3 は、ステロイド骨格の立体選択的合成に威力を発揮する。スーパーブレンステッド酸触媒 4 は、ビタミン E 合成の強力な触媒である 5 の Si 基がプロトンで置換されたものだが、有害物質を全く含まないため、欲しいものだけを効率的に、環境に優しい手法で作り出すことの出来る夢の次世代分子性酸触媒として注目されている。2つのブレンステッド酸を同一分子内にもつ触媒 6 は、もともと金属ルイス酸の配位子として使われていたが、そのまま用いてもエナミン類のアルドール型反応の有機触媒として機能することが証明された。分子性酸を用いる合成化学ではもはやルイス酸とブレンステッド酸を分けて考える意義が薄れつつある。これら分子性の酸触媒の設計概念と有機合成における実用性は広範囲にわたっているが、現在では多機能性や高機能性を目指して酸-塩基複合型触媒へと変遷を遂げつつある。この事実は最新の成果に見てとることができる。触媒 7 は酸-塩基複合型触媒であり、水存在下でもアルドール反応を促進することを特徴とする。21 世紀にはこうした様々な反応触媒の開発が必要であり、分子性酸触媒の基本概念は重要な役割を担う。

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

I. 高活性・高選択性・高汎用性と構造的安定性を併せもつスーパー酸触媒の開拓と高い触媒回転数(率)の実現 II. ユビキタス元素を駆使した分子性の酸触媒や酸-塩基複合型触媒における新しい触媒作用の指導原理の提案と実践

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

I. 医農薬や高分子材料、およびその原料となる基幹化学物質を提供する環境負荷低減型分子変換プロセス II. 酸-塩基の精密配列の自在制御とテーラーメイド触媒材料の創製 III. 光エネルギーを利用した触媒反応などエネルギー問題の解決に資する分子性酸(-塩基複合型)触媒の提案と応用

キーワード

1. デザイン型ルイス酸
2. 分子性複合酸触媒
3. 環境負荷低減型 C-C 結合形成反応
4. 高反応性・高選択性
5. 酸-塩基複合型触媒

(執筆者: 斎藤 進)