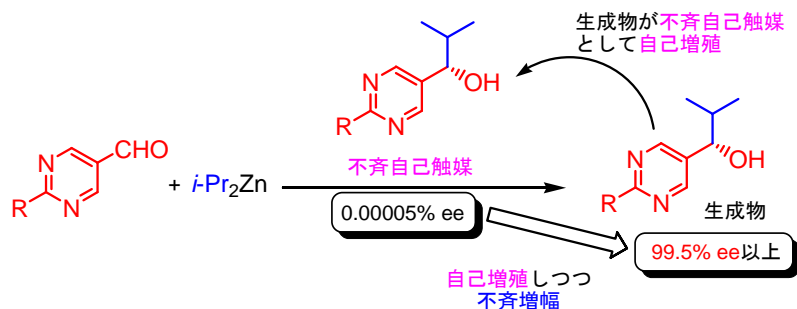


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	7. 不斉合成
中項目	7-2. 不斉 C-C 結合生成反応
小項目	7-2-11. 不斉増幅と不斉自己触媒反応

概要（200字以内）

低いエナンチオマー過剰率の不斉触媒から高いエナンチオマー過剰率の生成物が得られる不斉増幅は、合成的に重要である。最近、生成物が自己を合成する不斉触媒として作用する不斉自己触媒反応が見出され、極微小エナンチオマー過剰率から他のキラル源無しで純粋なエナンチオマーに至る化学過程が達成された。本反応による絶対不斉合成や円偏光、水晶等を不斉源とする不斉自己触媒反応により、生体関連化合物の不斉起源の解明に迫る研究が可能になりつつある。



現状と最前線

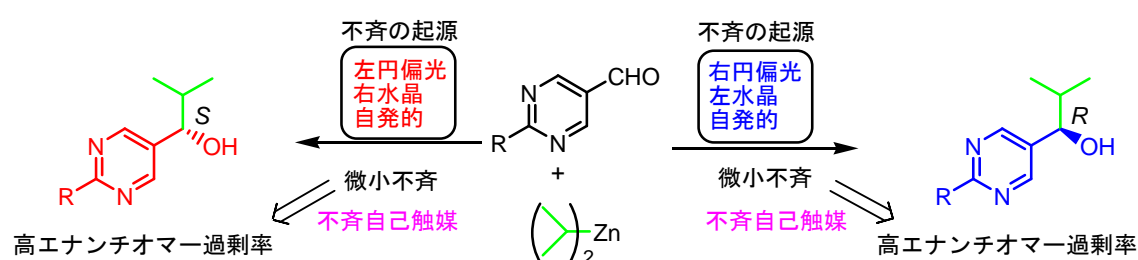
低いエナンチオマー過剰率の不斉触媒から高いエナンチオマー過剰率の生成物が得られる不斉増幅がいくつかの反応で報告されている。これらは実用的な価値を持つのみならず、不斉触媒の会合状態等を知る手がかりとなり反応機構の解明に有用である。

L-アミノ酸をはじめとする生体関連化合物の多くは、可能な2つのエナンチオマーのうち、一方のみが存在する事が知られている。生体関連化合物のホモキラリティーがいつ如何にして成立したのかという問題は、生命の起源にも関連する長年の謎とされてきた。これまでに提唱されている不斉の起源によりもたらされるエナンチオマー過剰率は極微小であり、生体関連化合物の高いエナンチオマー過剰率との隔たりを埋める化学反応は未知であり長年の謎とされている。

最近、生成物が自己を合成する不斉触媒として作用する不斉自己触媒反応が見出され、極微小エナンチオマー過剰率から他のキラル源無しで純粋なエナンチオマーに至る化学プロセスが達成された。すなわち本反応は、キラル化合物の不斉増幅を伴う不斉自己増殖反応である。従来から不斉の起源として提唱されてきた円偏光や水晶等の不斉源存在下で不斉自己触媒反応を行なうと、初期に誘起される微小不斉が不斉自己触媒反応により顕著に増幅し、不斉源の

キラリティーと立体相関を持つキラル化合物が極めて高いエナンチオマー過剰率で生成する。これにより、提唱されている不斉の起源と高いエナンチオマー過剰率の有機化合物を関連付けることが初めて可能になった。さらに、自発的な絶対不斉合成、すなわち不斉源を全く加えずにピリジンカルバルデヒドとアルキル亜鉛を作用させ、初期に生成するピリジアルカノールの統計的揺らぎにより生じる微小不斉が不斉自己触媒反応により増幅され、検出限界以上のエナンチオマー過剰率を持つ生成物が得られる反応も報告されている。さらに、不斉自己触媒反応は、地球圏外アミノ酸の絶対配置を検出する手段として有効にと考えられている。

以上のように、不斉増幅を伴う不斉自己触媒反応は、科学の根源的課題である生体関連化合物の不斉の起源を探る研究手段としてきわめて有用である。



引用文献

1. 碓合憲三, 不斉増幅と不斉自己触媒反応—不斉の起源にせまる, 「キラル化学—不斉合成」, pp. 101-125, 日本化学会編, 大島幸一郎責任編, 丸善, 2005.

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. アミノ酸もしくはその前駆体を生成する不斉自己触媒反応
 2. 不斉自己触媒反応の反応機構の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 水系における不斉自己触媒反応の実現
 2. パリティ非保存則を不斉起源とする不斉自己触媒反応の実現
 3. アミノ酸や糖類の不斉起源の解明

キーワード

不斉増幅, 不斉自己触媒, 不斉の起源, ホモキラリティー, 不斉自己増殖

(執筆者: 碓合 憲三)