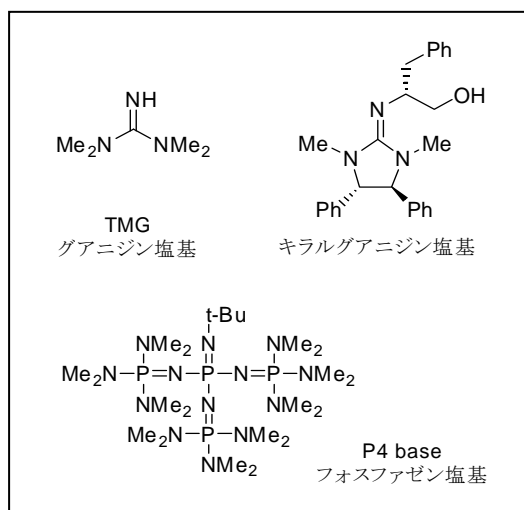


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	11. 新合成手法
中項目	11-1. 有機触媒
小項目	11-1-3. 塩基触媒

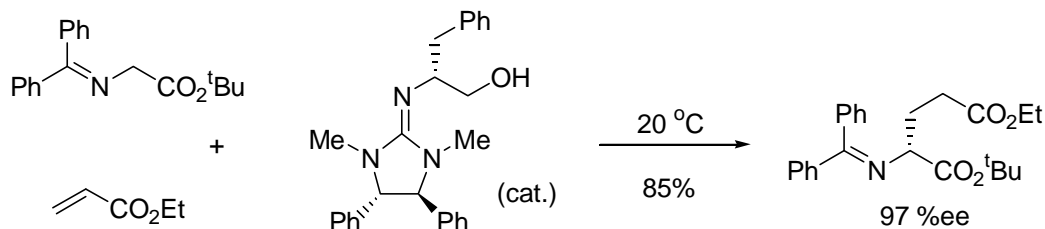
概要（200字以内）

有機触媒は有機合成において高選択的な変換反応を達成するための有力なツールとなりつつあり、特に不斉反応において優れた成果が報告されている。有機塩基触媒も様々な目的に利用されているが、その塩基の強さにより多様な活用が可能である。とくに、有機超強塩基として知られる、グアニジン塩基、フォスファゼン塩基は目的に合った設計を施すことが可能と考えられ、今後の触媒化学の展開において重要な役割を果たすものと考えられる。



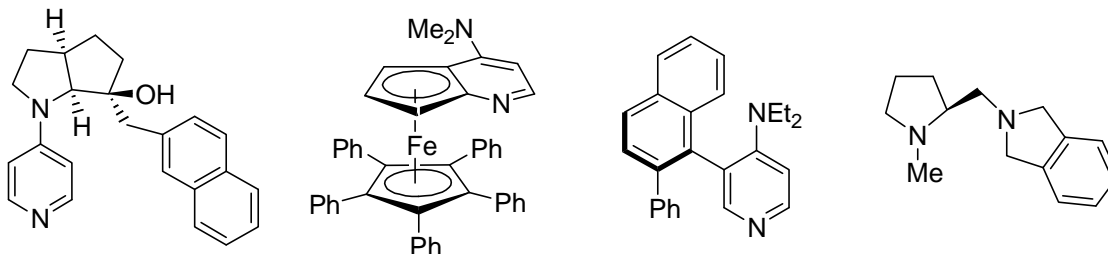
現状と最前線

有機塩基は従来から有機合成において様々な用途で用いられてきたが、より精密な分子設計により高い機能性を持つ有機触媒として用いられることも多くなってきた。いままで汎用されてきた有機塩基にキラルな有機塩基としての設計を施し新たな有用性が見出されつつある。グアニジン塩基は、有機塩基の中でも強塩基として知られ、マイケル反応、ニトロアルドール反応、エステル化反応など数多くの反応の触媒として用いられてきた。近年キラルグアニジンに関する研究が精力的に行われており、不斉マイケル反応、不斉ニトロアルドール反応、不斉ストレッカー反応の触媒としてその有用性が明らかになりつつある。

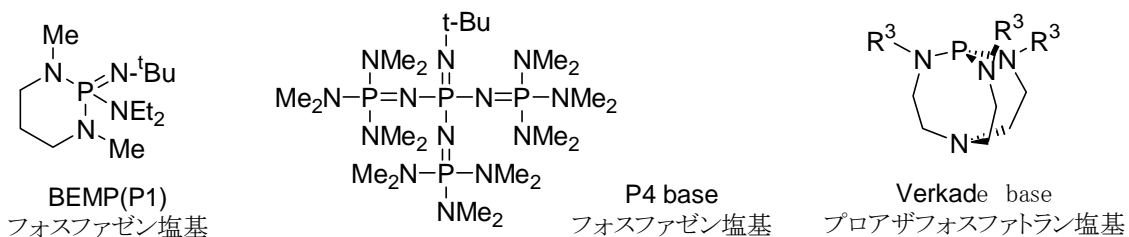


また二級アルコールの速度論的光学分割にもキラルグアニジンが用いられる例が知られており、適用しうる反応の範囲が広いことが示されている。グアニジンの構造修飾の多様性はさらに新しい機能性を見出す上で重要であり、今後の設計により幅広い展開の可能性を秘めていると考えられる。

またジメチルアミノピリジン (DMAP) はエステル化反応などの触媒として古くから用いられてきたが、キラルな分子設計により多くの高機能触媒が開発されている。とくに二級アルコールの速度論的分割に利用されて以来、同じ触媒活性を示す他の有機触媒の開発を促してきた。



しかし、有機塩基が触媒としてさらにその利用価値を高めるためには、従来知られている反応を不斉反応へと応用するのみならず、新しい触媒反応を発掘する必要があると考えられる。グアニジンは強塩基であるが、さらに強いブレンステッド塩基性を持つことが知られているものとしてフォスファゼン塩基およびプロアザフォスファトラン塩基がある。とくにフォスファゼン塩基はフォスファゼンユニットの数が増えるに従いその塩基性が高まり、P4 塩基はいままでの有機塩基の常識を大きく変えている。しかし、その有機触媒としての利用については未開拓なところが多く、今後の展開に期待が持たれる。その高い塩基性とかさ高い構造を活用した新しい触媒反応の開発とより精密な分子設計による機能触媒の創製が今後の課題である。



これらはまだ不斉触媒としての利用は今後の課題であり、その展開には期待が持たれるとともに新反応開発のためにさらに革新的な現象の発見と概念の創出が求められると考えられる。

柴崎正勝監修 「有機分子触媒の新展開」 シーエムシー出版 (2006年)

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

有機塩基を用いる新しい結合活性化などの新現象の発掘

新しい有機塩基の分子設計概念の創出と新機能の開拓

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

有機塩基触媒を用いる新しいタイプの不斉触媒反応の開発

機能性有機塩基触媒を用いる小分子・高分子合成のさらなる精密化

キーワード

有機触媒、有機塩基、分子変換、グアニジン、フォスファゼン

(執筆: 根東 義則)