

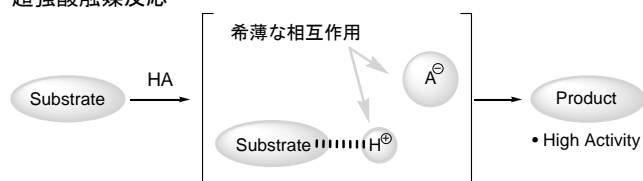
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	11. 新合成手法
中項目	11-1. 有機触媒
小項目	11-1-4. 酸触媒

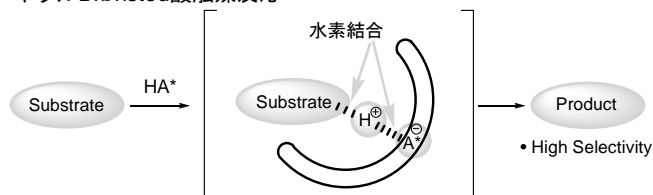
概要（200字以内）

酸触媒は有機化学で最も汎用される触媒の一つである。これまでの研究の多くは高い触媒活性を実現するために非配位性共役塩基の設計開発が中心となってきた。一方、水素結合を介した反応基質との相互作用を鍵とした、キラルBrønsted酸による不斉触媒反応の開発研究が近年急速に展開している。最近の研究により反応の適用範囲が拡充されつつあり、有機触媒の一つとしてその開発の重要性は高まってきている。

・超強酸触媒反応



・キラルBrønsted酸触媒反応



現状と最前線

酸触媒はこれまで有機化学において最も汎用されてきた触媒の一つであるが、これまでの研究の多くは、高い触媒活性を獲得するために、非配位性の共役塩基の設計、いわゆる超強酸の開発が中心となってきた（図1）。しかし、最近になって共役塩基を光学活性としたキラルBrønsted酸が不斉触媒として機能することが相次いで報告された。従来、酸触媒は反応基質をプロトン化することで活性化するため、不斉触媒としての機能は期待できないと考えられていた。しかし、(チオ)尿素を酸性官能基としたキラルBrønsted酸が不斉触媒として機能することが報告され、活発な研究開発が繰り広げられている（図2）。現在では、様々なキラルチオ尿素誘導体が不斉触媒として報告されている。一方、弱い酸であるアルコールを酸性官能基とする光学活性ジオールもキラルBrønsted酸触媒として機能することも報告されている（図3）。

図1

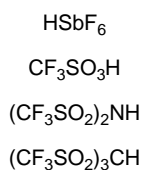


図2

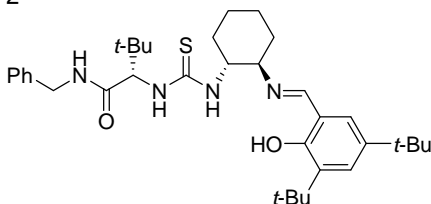
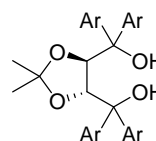
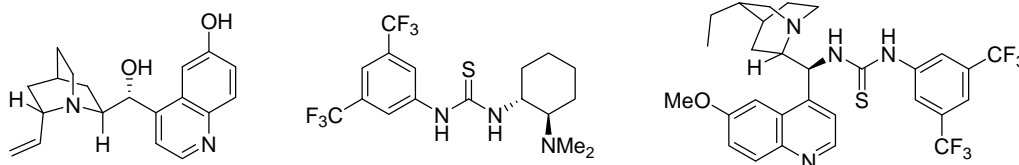


図3



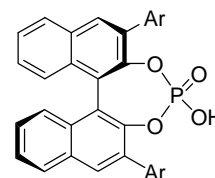
現在、キラル Brønsted 酸の開発研究の方向性は大きく二分される。酸性官能基とともに塩基性官能基を同一分子に導入した酸・塩基複合型触媒と（図4）、比較的強い酸性官能基を利用したキラル Brønsted 酸触媒である（図5）。酸・塩基複合型触媒では酸性官能基と塩基性官能基を同一分子内に適切に配置することで遷移状態を規定し、エナンチオ制御を実現しようとするものである。分子内での塩の形成を避けるため、酸性、塩基性ともに比較的低い官能基の組み合わせにより触媒分子を構築しているのが特徴である。これらの官能基を単独で用いても十分な触媒活性を得ることは難しいが、求電子剤、求核剤、双方を酸性官能基と塩基性官能基により活性化することで、触媒活性の向上を図る工夫がなされている。酸性官能基としては（チオ）尿素、フェノール性水酸基などが、また、塩基性官能基としてはアミン類が主に用いられ、光学活性な骨格構造との組み合わせから多数の触媒分子が報告されている（図4）。

図4



一方、比較的強い酸触媒としては、リン酸が代表的である（図5）。リン酸は、環状構造を導入しても酸性官能基を一つ残すことができ、かつ、酸性度も比較的高いなど、他の有機酸には見られない構造的な特徴と化学的な性質を有している。導入した環構造はリン酸近傍での配座の自由度を制限し、制御された不斉反応場を構築する際に効果的

図5



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
 - キラル Brønsted 酸の適用できる反応系の拡充
 - 高い触媒活性と立体化学制御能を併せて備えた新規酸触媒の開発
 - 酸触媒の回収再利用系の構築をも視野に入れた触媒分子の設計
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - キラル Brønsted 酸触媒反応の工業化プロセスへの応用。

キーワード

超強酸、Brønsted 酸、不斉触媒、尿素、リン酸

（執筆者： 寺田眞浩 ）