

多核金属クラスター触媒による環境調和型直接変換反応の開発

大阪大学大学院基礎工学研究科 真島和志、大嶋 孝志

私たちは、医薬品やポリマーといった多くの化成品を利用して日常生活をしています。これら人工的に合成された化成品なしで生活することはできないといっても過言ではありません。環境に優しく環境に負荷をかけないグリーンな化学を追究する場合、2つの方法が可能です。一つは、光合成という2酸化炭素の循環の成果である植物を原料として化成品を合成しようとする方向です。しかしながら、すべての化成品を置き換えることはできません。もう一つの方法は、合成方法の革新により必要な化成品をできるだけ廃棄物（ゴミ）を出さずに合成する方向です。これまでも、様々な優れた化学反応が開発されてきていますが、その多くは目的物に対して等量以上の副生物（ほとんどの場合廃棄物）を必要とするため、環境調和や経済的観点から「廃棄物を出しながら目的物を合成する従来の化学」から「地球環境に負荷をかけないグリーンな化学」への変換が強く求められています。

われわれは、生体内でアミド結合の加水分解反応に極めて高活性を示す二核金属酵素の構造と触媒活性をヒントにして、亜鉛イオンを4個含む亜鉛四核クラスター化合物、 $Zn_4(O)(OCOCF_3)_6$ (1)、を合成し(式1)、これを触媒とする環境に優しいいくつかの反応の開発に成功することができました。この触媒の特徴は、分子内に存在する複数の金属が互いに助け合いながら触媒機能を示すという点です。この触媒を用いることで、従来目的物に対して等量以上の廃棄物を生じていたエステル化反応や複素環構築反応などの合成プロセスを、副生物が水や低級アルコールのみとなる環境調和型の合成プロセスへと変換することが可能となりました。この触媒反応は無溶媒でも実施することができ、式2に示すようにりんごの香料のエステル化合物を環境に優しい合成方法

で、グリーンに合成することにも成功しました（環境負荷の小ささを示す指標であるE-factorはわずか0.66です）。また、オキサゾリンやフランなどの環状化合物の合成の優れた触媒となります。

本触媒のもう一つの特徴は、極めて温和な反応条件のため様々な酸や求核剤に不安定な官能基が共存できることです。また、触媒に配位して触媒の機能を止めてしまうような化合物が存在しても、触媒活性が阻害されないという利点も持っています。さらにこの触媒は、求核性の高い脂肪族アミノ基存在下で水酸基を選択的にアシル化できるという極めて特異な化学選択性を有することです。これはウサギとカメの寓話に例えることができます。反応しやすいアミンよりも反応しにくいアルコールが、亜鉛4核クラスター触媒の助けを受けてカメであるアルコールの方が選択的に反応するという従来の有機合成の常識を覆す反応性が見つかりました。これにより、従来多段階の工程が必要であった合成プロセスを単工程で行うことも可能となり得ます。

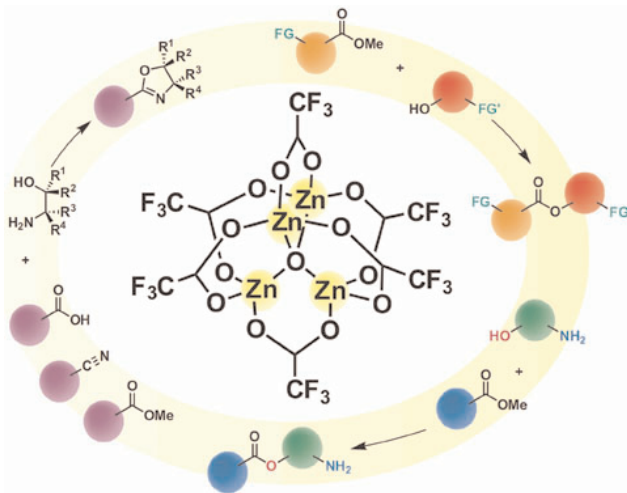
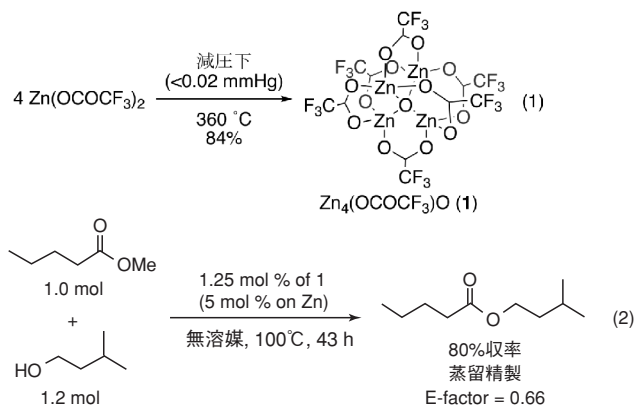


図1. 亜鉛クラスター触媒 $Zn_4(O)(OCOCF_3)_6$ (1)による様々な環境調和型合成プロセスの開発



今回開発した亜鉛4核クラスター触媒反応は、精密有機合成に有用であるだけでなく、その高い原子効率、反応操作の容易性、触媒調製の容易性（今春市販化予定）、亜鉛イオンの安全性、経済的優位性から工業プロセスへの展開が検討されています。今後、引き続き遷移金属のクラスターを触媒とする環境調和型反応を開発し、グリーン・サステナブルケミストリーに貢献して行きたいと考えています。