

# 化学の楽しみ=未知との遭遇

大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻 合成化学講座触媒合成化学領域



**Key Words :** Organic Synthesis, Organometallic Chemistry Catalytic Chemistry, Heteroatom Chemistry

神戸 宣明\*

## 1. はじめに

有機化合物は、炭素との共有結合を含む多くの化合物の総称であり、高分子、機能材料、生体関連物質をはじめ、資源・エネルギーと密接に関連する基幹工業製品など、大きな分子から小さな分子まで、その種類は非常に多い。この様に対象となる化合物が多いため、有機化学の関与する分野は極めて広い。その中で、筆者らの研究は有機合成化学の分野に属する。

有機合成化学の研究の進め方には大きく分けて2つの方法がある。一つは、化合物志向型あるいはプロセス開発型である。目標とする分子の構造または機能が明らかな場合の研究方法であり、様々な反応を組み合わせる標的化合物の効率の良い合成法を開発する事が目的となる。これには、医薬品などの生理活性物質や機能材料の開発などが該当する。もう一つは新現象追求型研究であり、新反応を開発し、有機合成の新しい方法論を創出することを目的とする。筆者らの研究は後者の範疇に入るが、昨今は純粋な学問的興味のみに基づいた研究はやりづらくなり、この二つの研究方法の垣根が徐々に低くなりつつある。

## 2. 研究活動の概要

### 2.1 研究の原点

地球上には、様々な生物が住んでいるが、生物界

が利用している元素の種類は必須微量元素を含めて高々20種類余りであり、これらの元素を組み合わせることにより多種多様な生命活動を支える化学反応が全て制御されている。一方、天然に存在する元素は約90種類もあり、これらの元素を全て利用することができれば、自然界より遙かに多くの物質を人為的に合成することが可能となり、今まで実現されていなかった新しい物質変換法が開発されると期待される。この様な視点に立ち、我々の研究室では、各元素の反応特性を解明し、その機能を活用した新しい有機合成手法の開発を目指した新反応の開拓および、新反応原理の創出を目的とした研究を行っている。なお、研究室の教官は、国安 均講師、寺尾潤助手と私を含めた3名である。下記に、主な研究テーマを挙げる。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	<u>La</u>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

天然に存在する元素。下線は生物の必須元素。La:ランタノイド。Ac:アクチノイド。

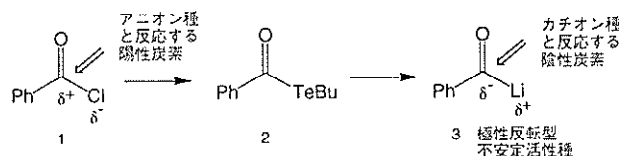
### 2.2 ヘテロ元素の反応特性を活用する合成反応

一般に有機化合物は、炭素、水素、酸素、窒素を主要元素として構成されている。しかし、その一部に他の元素を導入することにより、様々な新しい化学的・物理的機能を有機分子に付与することができる。我々は、周期表で酸素と同じ属にある硫黄、セレン、テルルを中心とする種々のヘテロ元素の特性に着目し、これらの元素を活用する新規な合成反応の開拓を行っている。例えば、テルル(Te)は原子半径の大きいソフトな原子であり、また炭素-テルル結合が弱く切断されやすい性質を有していることを利用して、炭素アニオン種および炭素ラジカル種



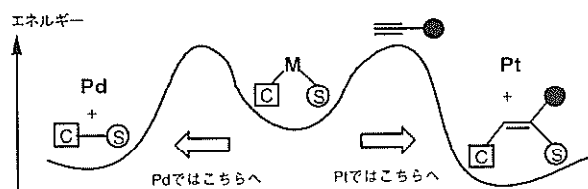
\* Nobuaki KAMBE  
1953年5月生  
昭和56年大阪大学大学院工学研究科精密化学専攻修了  
現在、大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻、教授、工学博士、有機合成化学、触媒化学  
TEL 06-6879-7388  
FAX 06-6879-7390  
E-Mail kambe@chem.eng.osaka-u.ac.jp

の新しい発生法を開発した。次式の例では、有機テルル化合物2を中間体として、電気的に陽性のカルボニル炭素を電気的に陰性のカルボニル炭素に変換している(1→2→3)。この反応を利用すれば、従来型の合成反応に用いられている試薬と反対の極性を持つ試薬を組み合わせて目的化合物を合成することが可能となり、有機合成化学の新しい展開に大きく寄与することが出来ると期待される。



### 2.3 ヘテロ元素と遷移金属を組み合わせた新反応系

硫黄化合物は、遷移金属錯体に対する配位子として古くから利用されてきた。また、遷移金属を触媒として用いる合成反応に於いて、硫黄化合物は一般に「触媒毒」となると考えられていた。確かに、水素化反応やヒドロホルミル化など既存の多くの触媒反応系に有機硫黄化合物が存在すると、金属に強く配位することにより反応の活性点が被毒され、その結果触媒反応の進行が著しく阻害される場合がある。しかしながら我々は、そのような触媒毒と考えられてきた有機硫黄化合物そのものを基質とする反応が、実際には極めて多彩な触媒反応へと展開できることを明らかとしてきた。例えば、最近、炭素-金属-硫黄結合の生成と開裂に於いて、金属(M)の種類をパラジウムから白金に代えることにより、反応の方向を制御できることを見出した。更に、その原理がアセチレン類に炭素官能基と硫黄官能基を同時に導入する触媒反応に適用可能であることを示した。

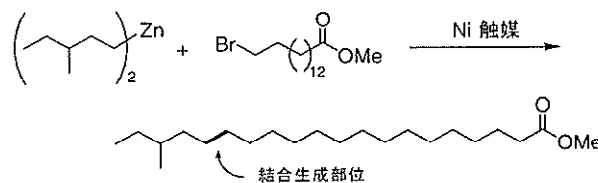


このように、金属の化学的反応挙動を詳細に検討する研究と、その応用としての触媒反応の結果から得られる情報を互いにフィードバックして活用することにより、新しい化学が展開できる。

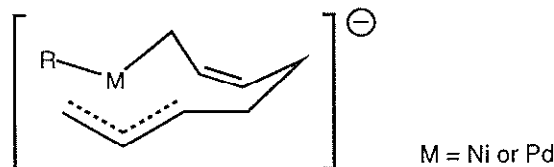
### 2.4 炭素-炭素結合生成手法の確立

炭素-炭素結合は、有機化合物の基本骨格を形成する結合であることから、有機化学の中で特に重要な意味を持つ。よって、炭素-炭素結合を効率よく生成させる反応の開発に多大の努力が払われてきたが、大きなニーズがあるにもかかわらず未だに実現されていない反応が数多くある。

我々は、遷移金属触媒が、有機反応を制御する上での一つの強力な道具となるの考えに基づき、遷移金属と種々の試薬との相互作用を詳細に検討したところ、アート型遷移金属錯体を活性種とする新しい触媒系を開発することに成功した。この反応の応用例として、極めて強い生理活性を有するプロスタグランジンの側鎖として利用されるエイコ酸誘導体の合成反応を示す。ここでは、飽和炭素(sp<sup>3</sup>炭素)同士の結合生成が効率よく達成されている。



異なる炭素ユニット同士を結合させるこのような反応をクロスカップリング(cross-coupling)反応と呼び、30年ほど前に遷移金属触媒を用いた最初の反応例が報告されて以来、今日に至るまで多くの研究が精力的に続けられている。しかしながら、従来法ではアルキル基同士を結合させることは困難と考えられてきた。我々は、下記に示すようなブタジエンユニットを2つ含むNiやPdのアート型アニオン錯体を触媒活性種として利用する新規な触媒系を構築することにより、この課題に対する一つの解答を示すことができた。



### 3. おわりに

研究を行うにあたり、明確な目標を定めるのは大

切であるが、研究の大きな進展は予想が裏切られた結果からもたらされることが多い。例えば、ある反応を設計し、その通りに進行したとしても、その結果は所詮、今までの知識の延長線上にあるわけである。確かに、テクノロジーとしての化学技術は進歩した事になるが、サイエンスとしてどの程度学問の向上に寄与したかと問われると疑問が残る。人間の考えることはたかが知れており、神ではない限り全

く未知の現象を予測することなど不可能である。有り難いことに、化学は誰もが未知の現象に遭遇できる可能性を持つ恵まれた分野である。その実現のためには、目の前の反応容器中で進行している化学変化の重要性・新規性を見極める眼力が不可欠である。「魚のいない池で釣をするな」との格言を胸に、未知との遭遇に期待を馳せ研究を楽しんでいる。

