



有機イオン対の分子設計に基づく触媒機能の創出

Creation of Catalytic Functions Based on Molecular Design of Organic Ion Pairs

大井貴史氏は、有機カチオンとアニオンからなるイオン対を精密に設計することで卓越した活性と立体制御能を備えた分子性触媒としての新たな機能を引き出し、それを活かした合成プロセスの開拓を通じて、有機分子触媒の分野を国際的に先導する顕著な業績をあげてきた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. キラルカチオンの創製に基づく触媒機能創出

望みの分子を合成する上で、アニオン種は最も基本的な活性種の1つであり、新たな結合をつくるために汎用されている。したがって、有機カチオンとのイオン間相互作用により、反応性アニオン種を直接制御できる「有機イオン対触媒」が重要になる。しかし、それらを分子触媒とする化学は極めて限られていた。その中で大井氏は、純粋に化学的手法による分子デザインの価値を意識し、構造が強固で分子修飾がしやすい有機カチオンを設計・合成してきた。さらに、軌道が関与しないワーロン力で結びついているためイオン間の距離と方向が曖昧な有機イオン対全体の形を制御するために、水素結合を介した「認識」という考え方を取り入れ、「構造あるイオン対」という概念を導入することで、有機イオン対を一般性に富む分子触媒として利用するための新しい方法論を提示した。これを基盤として、炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子間の結合形成を高い立体選択性で行うための多彩な化学反応を開発してきている。例えば大井氏は、一般的な分子間イオン対の構造的な曖昧さを克服するため、同一分子内にアルキルアンモニウムカチオン部位と、アリールオキシド部位を有するキラルアンモニウムベタインを創製し、有機塩基および求核触媒としての高い機能を引き出している。同時に、テトラアミノホスホニウムカチオンのユニークな構造に着目し、キラル分子触媒としての可能性を世界に先駆けて明らかにした。すなわち、水素結合部位をもつ単一の基本骨格から独自の分子設計によって、(a) トリアミノイミノホスホランの有機強塩基触媒作用、(b) 相間移動触媒作用、(c) カチオン型プレンステッド酸の触媒作用、(d) 有機超分子触媒作用という多様で、合成化学的価値の高い機能を引き出し、それらを活かした高立体選択的な分子変換反応を実現している。この過程で、アミノホスホニウムカチオンによるアニオンあるいはアニオンラジカルの認識に基づく遷移状態の高度な制御を、狙った反応性と選択性の獲得に結実させている点の特筆に値する。さらに大井氏は、構造多様性に富むキラルな1,2,3-トリアゾリウム塩をデザインし、対アニオンを認識する力を備えた分子触媒としての機能を賦与することに成功した。これらの業績は、イオン対全体の構造制御に新たな可能性と意義を与えるものである。

2. イオン対型キラル配位子の創製と機能創出

大井氏は、イオン対の設計に基づく機能創出の可能性を新たな方向へと拡張する試みの中で、単純な構造の2つの分子をイオン間相互作用

用によって引き合わせ、望みの機能を発現するキラル配位子を簡便に組み上げる方法を開発した。具体的には、分子内にカチオン部位をもつアキラルなホスフィンとキラルアニオンからなるイオン対型キラル配位子を設計し、そのパラジウム錯体の優れた立体制御能を引き出すことに成功した。この成果は、既存の触媒が抱える、合成と評価に膨大な労力を要するという問題を解決する手法を提供できる。実際に大井氏は、イオン対型配位子の系内発生活法を開発し、反復デコンボリューション法に適用することで、多数の候補の中から標的反応に最適な不斉配位子をわずかな反応実施によって導き出せることを示した。さらに、イオン対型配位子の構造を進化させ、非常に難度の高い二連続不斉四級炭素構築の実現につなげている。

3. 非求核的キラルアニオンの創製に基づく触媒機能創出

カチオン種も結合形成に不可欠な活性種であるが、既存のキラルイオン対触媒を用いた反応系では、触媒量のアニオン性分子による反応性カチオン種の制御は極めて困難である。これは、カチオン性中間体の反応性が高く、アニオン性触媒と反応してイオン性を失うことに起因する。大井氏は、この問題の本質が触媒として用いられるアニオンの求核力にあると考え、活性なカチオン種が近傍に存在しても失活し難い非求核的アニオンによるカチオン性中間体の立体制御という未踏の領域を拓いている。具体的には、5価のリソ原子の高配位化を利用して新奇なキラルホスファートイオンを設計・合成し、プロトン塩がプレンステッド酸触媒として有効に働くことを確かめた。また大井氏は、代表的な非配位性アニオンであるボラートが、構造の不安定性ゆえに活用されていない点に着目し、四座配位子の採用と立体的な保護という戦略で高堅牢性キラルボラートの設計と合成を達成した。さらに、そのプロトン塩がプレンステッド酸触媒として機能し、オキソニウムイオン中間体のプロキラル面を高度に識別し得ることを実証した。これらの成果は、イオン間相互作用が支配的な遷移状態における非求核的キラルアニオンによるカチオン種の制御が広く有効な方法論であることを明確に示すものとして国内外で高く評価されている。

以上のように、大井氏は独自の設計指針に基づいた有機イオンの創製と構造修飾によって多様な触媒機能を創出し、イオン対触媒作用に対する既存概念を打ち破り、可能性を飛躍的に拡張してきた。「新しい、価値ある分子を創る」という有機化学の本質的魅力に根ざした一連の研究は、分子の構造と機能の関係を深く理解し、基本的な反応活性種を触媒的に制御するための確かな基盤となるものであり、関連する研究分野に大きな波及効果をもたらしている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。