

分子状酸素を酸化剤に用いる不斉エポキシ化の開発 —生体内酸化反応の再現可能性を発見—

概要

生体内における酸化反応は、大気中の酸素を酸化剤に用い、選択性、環境調和性に優れ、酸化反応としては理想の反応とみなされています。このような酸素酸化^(※注)では、酸素分子を活性化させるためにプロトン(水素イオン: H^+)と電子(e^-)の供給が必要です。生体内には、これらの供給のために複数の酵素が関与する精緻なシステムが構築されていて、同様のシステムを構築することは現在の化学ではほぼ不可能であると言われてきました。このため、酸化においては、還元剤を添加する方法、金属イオンの不均化を用いる方法など、生体内反応とは異なる反応系による不斉酸素酸化の開発が試みられてきていましたが、今回、九州大学高等研究院/理学府の香月 勲特別主幹教授のグループは、室温にて可視光照射の下、生体内酸化反応と同様の機構で酸化を行うことが可能であることを発見しました。

この結果は、2010年8月11日付けのアメリカ化学会誌(Journal of the American Chemical Society)の電子版に報告されています。

背景

酸化反応は有機化合物に官能基を導入する有用な方法で、現在さまざまな酸化反応が開発されていますが、その多くが効率の低い化学的酸化剤を使用していて、反応に伴って不要な廃棄物が副生されます。

一方、生体内の酸化反応は大気中の酸素を酸化剤に用いることで、副生される廃棄物は水のみであり、環境に負荷をかけない酸化反応として知られています。

さらに、生体内酸化反応はほぼ完全に立体選択的で、理想の酸化と呼ばれています。

酸素を利用し高立体選択的な酸化反応を可能とする酸化触媒の開発は、生体内酸化反応に匹敵する酸化反応を実現するために不可欠であり、学術的にも実用的にも重要な課題となっています。

内容

生体内酸化反応は酸素分子を活性化し、酸素原子を基質に移動させるとともに水分子が副生されます。この反応の酸素分子活性化のプロセスではプロトンと電子の供給が必須で、生体内酸化反応では、このために精緻なシステムが構築されています。今日の化学では、このシステムを構築することはほぼ不可能と言われていましたが、香月グループは、副生される水分子をプロトン源として循環させることで、プロトンと電子の供給システムが不要な酸素酸化(不斉エポキシ化とスルホ酸化)を実現しました。

これは立体選択性も高く、まさに生体内酸化反応に近いものと言えます。本反応は電子移動のために可視光照射を必要としています。生体内酸化型の酸化反応を室温にて実験室的に行えることを明らかにしました。生体内酸化に匹敵する環境調和型不斉酸素酸化の実現に向けた第一歩であると言えます。今回、これらの結果が2010年8月11日付けのJournal of the American Chemical Societyの電子版に掲載されたものです。

効果

生体内酸化と同様の機構で進行する酸素酸化反応を実現する触媒の開拓は、化学における重要課題の一つであります。今回の研究は、酸素酸化で副生される水分子をプロトン源として再利用するというこれまでにない発想でこの課題を解決しました。原理的には、副生物のない酸素酸化が可能であることも示しています。この成果は、今後この分野の研究に拍車をかけることになるものと思われます。

今後の展開

生体内酸化反応の機構は未だ完全に解明されておらず、今回の研究はいくつかの仮定の下に提案された方法ですが、本研究は当該研究分野の機構、実用化研究に新たな手法を提供するものと期待されています。将来、よりクリーンで、低コストの医薬品開発の可能性も期待されます。

【用語解説】

酸素酸化：分子状酸素(O₂)を酸化剤として用いる酸化です。分子状酸素は空気中に大量に存在し、光合成プロセスで再生されます。この大気中の酸素を利用できるようになれば、当然のことながら、運搬の必要がなく、化学的酸化剤にない利点があります。

【お問い合わせ】

高等研究院特別主幹教授 香月 勲
電話：092-642-2586
FAX：092-642-2607
Mail：katsuscc@chem.kyushu-univ.jp

