



研究課題名 置換活性 Chiral-at-Metal 錯体の動的立体制御による
不斉金属触媒の開発

東京大学・大学院理学系研究科・教授

しおのや みつひこ
塩谷 光彦

研究課題番号： 21H05022

研究者番号： 60187333

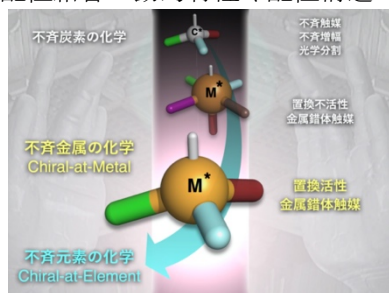
研究期間： 令和3年度—令和7年度 研究経費（期間全体の直接経費）： 143,300千円

キーワード： 置換活性金属錯体、Chiral-at-metal 錯体、不斉金属触媒

【研究の背景・目的】

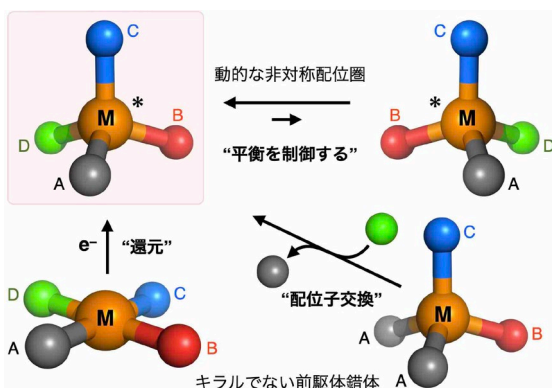
金属中心キラリティーを有する Chiral-at-metal 錯体は、化学反応の基質活性化や電子の授受に直接関わる金属がキラル中心として、不斉反応場やキラル物性を提供する物質群である。特に、アキラルな配位子のみで置換活性な金属中心の不斉誘導と安定化を可能にする方法を開拓することにより、不斉金属錯体の多様性が著しく増加し、「不斉金属の化学」に新たな展開を促すことが期待される（ここでは、「不斉金属錯体」は金属中心キラリティーを有する錯体を指す）。

本研究は、分子設計と配位子置換活性制御に基づく金属中心の不斉誘導法を開拓し、不斉金属を有する分子の動的立体化学制御と不斉金属触媒反応への応用を図ることを目的とする。具体的には、アキラル配位子の分子設計と反応条件設定による配位子の置換活性制御により、金属中心にのみキラリティーを有する置換活性な金属錯体の不斉誘導法と配置安定化法を開拓する。さらに、配位結合の動的特性や配位構造の柔軟性や多様性に起因するラセミ化の問題を解決しつつ、置換活性な Chiral-at-metal 錯体を用いた高効率・高選択的不斉触媒反応の開発を行う。



【研究の方法】

精密分子設計に基づき、アキラル配位子を用いた Chiral-at-metal 錯体の合成法と不斉誘導法を開発する。



(1) ラセミ体の四面体型 M^*ABCD 錯体にキラル補助剤を一時的に配位させ、両鏡像体間での”平衡を制御する”。次に、キラル補助剤をアキラル配位子と置換し、

キラルな四面体型 M^*ABCD を合成する。
(2) アキラルな平面四角型 $MABCD$ 錯体の不斉還元により、キラルな四面体型 M^*ABCD 錯体を合成する。
(3) プロキラルな四面体型 M^*AABC 錯体の位置選択的な配位子交換により、ラセミ体あるいはホモキラルな四面体型 M^*ABCD 錯体を合成する。
(4) キラル表面に吸着したプロキラルな四面体型 M^*AABC 錯体の不斉配位子交換や、アキラルな平面四角型 $MABCD$ 錯体の面選択的不斉誘導を行う。

次に、得られた光学的に純粋な Chiral-at-metal 錯体を用いて種々の不斉反応（例：不斉 Lewis 酸触媒反応 ($M^* = Zn, Ti$)）を行い、それらの触媒反応機構を実験・計測と理論の両面から解明する。

また、Chiral-at-metal cluster 錯体の合成と不斉誘導を行う。具体的には、キラル配位子効果により金属クラスター中心の不斉誘導を行い、円偏光発光や蛍光などの特性の機構を解明し、各分野への応用を図る。

【期待される成果と意義】

本研究は、金属中心の不斉誘導や配置安定性のメカニズムを実験・計測・理論により明らかにし、不斉炭素の化学と双璧を成す「不斉金属の化学」の学術分野を拓くことを目指す。周期表の約8割を占める金属元素は本来、固有の化学的・物理学的性質を有している。本研究では、配位子の精密分子設計と反応条件設定により、金属の未知の性質を発見することに挑戦する。また、本研究により発展する「不斉金属の化学」と新しい不斉源は、物質科学の裾野を大きく広げ、多くの関連分野に計りきれない波及効果を及ぼすことが期待される。本研究は、これまでに配位化学の分野で培われた基礎知識と基盤技術に新たな視点を提供し、触媒化学、生体機能関連化学、超分子化学、材料化学、理論化学等における最先端分野と強く融合することが可能である。本研究は、「不斉金属の化学」、さらには「不斉元素の化学」を飛躍的に発展させ、物質の多様性と機能性を大きく広げることが期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

・ K. Endo, Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, M. Shionoya, Asymmetric construction of tetrahedral chiral zinc with high configurational stability and catalytic activity, *Nat. Commun.* 11, 6263 (2020).

【ホームページ等】

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.html>