



「不斉自己触媒反応と不斉の起源解明」

（平成 15～19 年度 特別推進研究「不斉自己増殖反応の開拓および超高感度不斉認識・不斉の起源解明への応用」）

所属・氏名：東京理科大学・理学部・教授・^{そあい} 榎合 憲三

1. 研究期間中の研究成果

・背景

L-アミノ酸などに見られるように、生体物質の多くは右手と左手の関係にある 2 つの鏡像異性体のうち一方の不斉（キラル）化合物から成り立っている。キラル化合物の不斉の起源および増幅過程の解明は、生命の起源や進化にも関わる課題として多くの分野から関心を集めてきた。

・研究内容及び成果の概要

キラルな生成物であるピリミジアルカノールが自己を合成する触媒として作用する不斉自己触媒反応において、極微小不斉からほぼ純粋な鏡像異性体（99.5% ee 以上）に不斉が増幅することを確立し、本反応を用いて円偏光、キラル無機結晶である塩素酸ナトリウム、アキラル有機化合物が形成するキラル結晶などが不斉起源として有効に作用することを明らかにした。

2. 研究期間終了後の効果・効用

・研究期間終了後の取組及び現状

不斉自己触媒反応を用いて不斉の起源と不斉認識の研究を行っている。炭素($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)および酸素($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)同位体置換によるキラル化合物が不斉自己触媒反応を誘導するという、従来全く予想されていなかった現象を発見した。さらに、不斉自己触媒反応を用いてアキラル結晶の結晶面を用いるエナンチオ選択的炭素-炭素結合生成反応、アキラルなアミン存在下での自発的絶対不斉合成を具現化し、アキラル核酸塩基が形成するキラル結晶が不斉起源として作用することを見出した。またアキラルなシトシン-水和物から脱水により不斉が規定されたキラルシトシン結晶に変換されることを初めて明らかにした。さらに極微小不斉のアイソタクチックポリスチレンの不斉認識の実現や同一方向のエナンチオ選択性の 2 種の不斉触媒を混合するとエナンチオ選択性が逆転する現象を見出している。

・波及効果

不斉自己触媒反応は、他の研究者の論文題目に **Soai Reaction** や **Soai Asymmetric Autocatalysis** という人名反応として記載されているものだけでも研究期間終了後に少なくとも 20 報発表され、本文中に取り上げられている論文は多数ある。また概念を応用した医薬品の不斉合成やキラルカーボンナノチューブの不斉認識に用いられている。不斉の起源と認識に関する自然観を深化させる波及効果を持つと言える。さらに、日本化学会賞（平成 23 年）および紫綬褒章（平成 24 年）が与えられている。

