

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成18年度採択分

平成20年 3月31日現在

研究課題名（和文）高次環境調和型反応の開発

－反応空間と触媒機能の同調的相乗化－

研究課題名（英文）Development of environment-conscious synthetic reactions:
construction of reaction coordinate-response catalyst

研究代表者

香月 昂 (KATSUKI Tsutomu)

九州大学・大学院理学研究院・教授



研究の概要：複数の触媒機能をもつ錯体を構築し、その構造を動的に制御して、錯体の触媒作用に必要な反応空間を形成させ、反応経路を至適化する。本研究では、原子効率が高く、反応に伴う副生成物が環境に負荷をかけない水に限られる酸素や過酸化水素を効率的に活性化し、室温にて高立体選択的なエポキシ化、スルホ酸化やアルコールの酸化を触媒する動的触媒を開発する。これにより生体内酸化反応に匹敵する環境調和型反応を実現する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：4602

キーワード：反応有機化学、不斉合成・反応、環境調和型反応、触媒設計・反応

1. 研究開始当初の背景

酸化反応は還元反応と並ぶ基本的な反応であり、その不斉化に向け活発な研究がなされてきた。研究開始の時点で、既に多くの不斉酸化反応で高エナンチオ選択性が達成されていたが、それらの反応で用いられる酸化剤の原子効率が問題であった。従来のオキシソ、ヨードシルベンゼン、アルキルヒドロペルオキシドなどの酸化剤の代わりに、分子状酸素や過酸化水素を用い室温にて高選択性を実現する触媒の開発が強く求められていた。

2. 研究の目的

生体内酸化反応は、分子状酸素あるいは過酸化水素を酸化剤に用いて高原子効率・環境調和性を達成すると共に高エナンチオ選択性を実現している。本研究は、分子状酸素あるいは過酸化水素を用いる酸化反応を、生体内反応とは異なる原理で至適化し、生体内酸化と同様の効率、環境調和性を実現するために、多機能触媒の構築とその動的機能の制御法を確立することを目的としている。同時に、これらの触媒を用いて実用的合成法の開発を行う。

3. 研究の方法

本研究では、既存の触媒構築・制御法に加えて、触媒分子の自己組織化、補助配位子の適切な選択による触媒の活性化と触媒サイクルにおける律速段階の制御、至適タイミングでの反応活性種の活性化、至適タイミングに

おける動的挙動の制御などを可能とする新たな触媒分子設計法の研究を行い、環境調和型の効率的な反応の開発を目指す。さらに、触媒分子と基質の相互作用を検討し、水溶液中の反応あるいは無溶媒下での不斉触媒反応の開拓を行う。

4. これまでの成果

1) 分子状酸素を用いる酸素酸化

本研究に先立ち、光活性化触媒を創製し、酸素を酸化剤に用いるアルコールの不斉酸化を初めて達成していたが、本研究では反応生成物と触媒が複合体を形成することを見出し、その知見を基に、ラセミのアルコールの効率的な速度論的分割を達成した。

2) 過酸化水素水を用いる実用的不斉エポキシ化

過酸化水素水を用いる高エナンチオ選択的エポキシ化を、活性種であるペルオキシ種を水素結合生成で活性化するという新しい方法論を開拓していたが、本研究ではペルオキシ種の活性化機能を発揮するために必要な要素を持つ小分子触媒の開拓を行い、実用的な環境調和型不斉エポキシ化を達成した。

3) 過酸化水素水を用いる不斉スルホ酸化

アルミニウム錯体は水に不安定と考えられているが、サラレン錯体が水に安定であることを見出し、そのことを利用して室温にて過酸化水素水を用いる不斉スルホ酸化(スルフィドの酸化)の開発を行った。

4) 水溶液中あるいは無溶媒下での不斉スルホ酸化

[4. これまでの成果 (続き)]

基質などの溶剤として用いられる有機溶媒は有機反応で最も大量に使われる物質である。この有機溶媒を水溶媒に置き換えるための試みが活発になされているが、従来の試みは界面活性機能を利用したものである。本研究では、基質と金属イオンの親和的な相互作用に着目して研究を行い、鉄-サラン錯体を用いる高エナンチオ選択的スルホ酸化を、界面活性剤を用いることなく水溶媒中にて実現した。水溶媒中にも拘わらず触媒回転数は8,000回に達した。他方、有機溶媒の問題の解決に向けて、無溶媒下での不斉スルホ酸化の検討も行い、アルミニウム-サラレン錯体を用いて高エナンチオ選択性を達成することができた。この条件下での触媒回転数は40,000回以上に達した。

5) 光誘起電子移動反応を利用する単一分子光水素発生デバイスの創出

光増感能を有する Ru(II)錯体と水素生成触媒能を有する Pt(II)錯体を単分子中に集約させた単一分子光水素発生デバイスの開発に成功しているが、架橋部位の役割を検討しπ共役系スペーサーが必須であることを明らかにした。さらに、このデバイスの二量体化を行うことによって水からの水素発生速度を大幅に増加させることができた。

6) 新たな複核錯体の構築と過酸化水素を用いるアリルアルコールの不斉エポキシ化

ニオブ-サラン錯体の合成を研究している際に、 $O=Nb-O-Nb=O$ の骨格を有する二量体が形成されていることを見出した。この構造は、過酸化水素を用いるエポキシ化を触媒する不均一系触媒の基本単位であり、不斉エポキシ化を触媒することが期待された。実際にアリルアルコールのエポキシ化に適用したところ、過酸化水素 尿素付加体を用いるエポキシ化を高エナンチオ選択的に触媒することを見出した。この結果は、不均一系触媒の利点を利用した不斉触媒の構築という新たな方法論を提供するものと考えられる。

7) 不斉カルベン付加反応の開発

イリジウムサレン錯体の合成を試み、アピカル位にアリール基をもつ錯体が安定であることを見出した。この新規錯体は非常に高い触媒活性を有し、これまででない高シスおよび高エナンチオ選択性を示した。オレフィンのみならずヘテロ芳香族であるベンゾフランのシリロプロパン化も高シス、高エナンチオ選択的に触媒した。

8) その他

今回開発したアルミニウム-サラレン錯体の特徴を活かし、原子親和性を考慮に入れ、従来法以上に高エナンチオ選択的な触媒的不斉 Simons-Smith 反応を開発することができた。

5. 今後の計画

1) 分子状酸素を用いるアルコールの酸素酸化を実現しているが、これは脱水素型の酸化である。もう一つの酸化様式である分子状酸素から基質への酸素原子移動反応に基づく不斉酸素酸化の検討を行う。

2) 不均一系触媒の基本構造を不斉化する触媒構築法を用いて、過酸化水素水を利用するアリルアルコールの不斉エポキシ化を実現する。

3) C-H 結合の活性化を検討する。

4) 光誘起水素発生デバイスの改良を行い、水素発生における光エネルギー変換効率の大幅な改善を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1) H. Egami, **T. Katsuki**, Nb(salan)- Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press.

2) H. Shitama, **T. Katsuki**, Asymmetric Simmons-Smith Reaction of Allylic Alcohols with Al Lewis Acid/N Lewis Base Bifunctional Al(Salalen) Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2450-2453 (2008).

3) K. Matsumoto, T. Yamaguchi, **T. Katsuki**, Asymmetric oxidation of sulfides under solvent-free or highly concentrated conditions, *Chem. Commun.* 1704-1706 (2008).

4) H. Egami, **T. Katsuki**, Fe(salan)- Catalyzed Asymmetric Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide in Water, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8940-8941 (2007).

5) K. Sakai, H. Ozawa, Homogeneous Catalysis of Platinum(II) Complexes in Photochemical Hydrogen Production from Water, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2753-2766 (2007).

6) Y. Sawada, K. Matsumoto, **T. Katsuki**, Titanium-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Non-Activated Olefins with Hydrogen Peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4559-4561 (2007). (VIP 論文)

7) T. Yamaguchi, K. Matsumoto, B. Saito, **T. Katsuki**, Asymmetric Oxidation Catalysis by a Chiral Al(salalen) Complex: Highly Enantioselective Oxidation of Sulfides with Aqueous Hydrogen Peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4729-4731 (2007).

8) Y. Sawada, K. Matsumoto, S. Kondo, H. Watanabe, T. Ozawa, K. Suzuki, B. Saito, **T. Katsuki**, et al. Titanium-Salan- Catalyzed Asymmetric Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide as the Oxidant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3478-3480 (2006). (VIP 論文)

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Yuhan/SPR.html>