



「作れる化学から作る化学への転換」

平成 18～21 年度 特別推進研究（課題番号：18002011）

「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－」

所属・氏名：九州大学・大学院理学研究院・教授・香月 昴

1. 研究期間中の研究成果

・背景

有機合成は、20 世後半より急速に進歩をとげ、今日の社会生活を支える重要な基幹技術でなっている。しかし、既存の有機合成法の多くは、必要以上の資源やエネルギーを浪費し、反応剤由来の副生成物による環境負荷が問題とされている。このような状況下、省資源性や省エネルギー性を兼ね備えた環境調和型合成法の開発による持続型社会構築に向けた新たな取組みが不可欠である。

・研究内容及び成果の概要

合成反応の反応座標に合わせた反応活性種の反応性や反応空間の適切な制御を指向し、1) 水素結合による活性種の反応性の制御と不斉反応空間の構築、2) 配位構造の制御による特異反応場の構築、3) アピカル位の補助配位子と不斉配位子間の弱い相互作用を利用した反応場の制御、および 4) 光水素エネルギー製造を担う光水素発生分子システムの構築と電子伝達系の解明を主に取組み、これらの知見をもとに「反応場応答性」触媒の創生と合成反応の開発を進めた。

1. 過酸化水素を酸化剤とする高汎用性単純オレフィン、およびアリルアルコールの不斉エポキシ化、スルホ酸化
2. 新規不斉鉄触媒の創生と鉄触媒を用いた空気酸化による酸化的不斉炭素-炭素結合構築法
3. イリジウム触媒を用いたカルベン不斉 C-H、および Si-H 結合反応による不斉炭素、およびケイ素中心構築法

2. 研究期間終了後の効果・効用

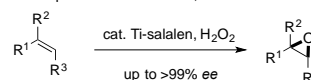
・研究期間終了後の取組及び現状

1. 水素結合による活性種の反応性制御の概念について更なる取組みを行い、空気中の分子状酸素を犠牲還元剤の添加や加熱・加圧等を必要としない温和な条件のもと進行する高立体選択的酸素官能基化の開発に成功した。
2. アジド化合物を窒素源とする低環境負荷型の不斉 C-H 結合直接アミノ化を達成した。
3. 鉄触媒を用いた脱芳香族化を伴う不斉 4 級炭素構築法を開発した。

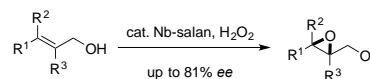
・波及効果

本研究の各成果によって「反応場応答性」の概念が、環境調和性を備えた高立体選択的有機合成触媒の設計に有効であることを示すことができたと考えられる。また、ごく最近では不斉空気酸化や C-H 結合直接官能基化など世界的に活発な研究、報告が行われており、本研究が少なからず影響を与えたものと推察される。

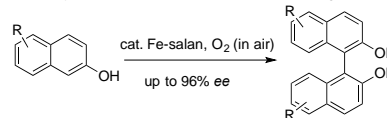
Asymmetric epoxidation of terminal, di- and tri-substituted olefins



Asymmetric epoxidation of allylcohols



Iron-catalyzed aerobic oxidation: Oxidative coupling of 2-naphthols



Asymmetric carbene C-H and Si-H bond insertion

