

枯渇の心配のない鉄を利用した酸素酸化反応触媒の発見  
(鉄触媒を用いた大気中酸素による不斉酸素酸化カップリング)

**概要**：酸化は還元と並ぶ重要な化学変換反応である。しかし、酸化剤に由来する副生成物が大きな問題となっている。この問題は、酸素を利用することにより避けられる。それ故、酸素を利用できる不斉酸化触媒の開発がなされてきた。しかし、これまで触媒に使用されている金属は、埋蔵量が少なく枯渇の心配があるパラジウム、バナジウム、ルテニウム、銅などである。この点から、埋蔵量が豊富な鉄を用いつつ、大気中に大量に存在する酸素を利用する反応手法の開発が求められてきた。今回、九州大学大学院理学府・日本学術振興会特別研究員の江上、九州大学大学院理学研究院教授の香月は、入手しやすく、かつ簡便に合成できる鉄触媒を用いて、大気中の酸素による2-ナフトール類の酸化的不斉カップリングを初めて達成した。この結果は、アメリカ化学会誌(*Journal of the American Chemical Society*)の電子版に最近報告 (2009, 4, 10) された。

### ■ 背景

左手と右手のように、鏡の前に置いた時に鏡の前の実物とその鏡像体が重なり合わない物質がある。このような物質を「光学活性な物質」と呼ぶ。左手と右手の関係にある物質は、しばしば生体内で大きく異なる性質を示す。それ故、両者を区別して合成する手法は、医薬品や農薬の開発に大きく貢献することが期待される。この左手型と右手型の物質を区別して合成する方法を「不斉合成」と呼び、合成化学の重要課題である。

不斉合成を行うためには、触媒が光学活性体であることが必要である(触媒が、今回のように金属錯体の場合、配位子が光学活性体である必要がある)。不斉合成の有用性は、その「選択性」と「環境調和性」によって決まる。

### ■ 内容

筆者らは今回、埋蔵量が多く枯渇の心配のない鉄を中心金属に用いた触媒を開発し、大気中の酸素を酸化剤とする2-ナフトール類の酸化的不斉カップリングを達成した。本カップリング反応の生成物は、野依不斉配位子(BINAP)などの合成原料である BINOL (1,1'-Bi-2-naphthol) 及びその誘導体である。本反応は、鉄触媒の不斉酸素酸化への応用の可能性を明らかにするばかりでなく、鉄と大気中酸素の組み合わせによる初めての酸化である。反応生成物は光学活性な BINOL と水だけであり、「選択性」と「環境調和性」の両立がなされている。

これらの結果は *Journal of the American Chemical Society* の電子版に掲載 (2009, 4, 10) されている。

### ■ 効果

これまでに数多くの金属触媒が合成されているが、そこで用いられている金属の多くは埋蔵量が乏しいことが問題である。一方、本法にて用いられている鉄は埋蔵量が多い。今回の研究により、鉄錯体が不斉酸素酸化の触媒として優れた性質をもつことを明らかにすることができた。この研究結果は、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る。

また、今回の反応は、さまざまな BINOL 誘導体の短段階環境調和型合成を可能にするものであり、不斉合成化学の進展にも寄与するものと期待される。

### ■ 今後の展開

酸素酸化は、副生成物が水であり環境に負荷をかけることがない。また、大気中の酸素を用いることができれば、酸化剤の運搬が不必要になる。また、鉄は埋蔵量が多く、鉄触媒を用いる酸素酸化は持続型社会に向けた有用な物質変換法である。本研究は、当該研究分野の先駆けとなる研究である。

**【用語解説】**

酸素酸化: 分子状酸素( $O_2$ )を酸化剤として用いる酸化で、反応の選択性がよければ副生成物は水のみで、環境に負荷をかけることがない。空気中の酸素を利用できれば、酸化剤の運搬の必要もなくなる。

**【お問い合わせ】**

九州大学大学院理学研究院教授 香月 昴

電話 : 092-642-2586

FAX : 092-642-2607

Mail : [katsuscc@chem.kyushu-univ.jp](mailto:katsuscc@chem.kyushu-univ.jp)