

平成23年度 ほくぎん若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名	所属・職名		助成金額
堀野 良和	大学院理工学研究部(工学)・助教		800,000 円
研究課題名	金-遷移金属協奏触媒による新規分子変換反応		
研究の概要	酵素は、その活性中心にある金属とアミノ酸側鎖の官能基を協調的に作用させることで、複雑な不斉点を有する天然物を容易に合成する。近年、この酵素の多点認識機能の概念を人工触媒に導入した多点制御型多機能分子触媒が開発された。この触媒は、従来型の単一金属中心による錯体触媒とは根本的に異なり、単一触媒中に複数の相互作用点を組み込み、それぞれが協働的に作用して基質の活性化や空間的配置を定めることにより不斉触媒機能を発現させる。しかしながら、上記触媒は、二種類の異なるσ配位ルイス酸触媒を組み込んだ多点認識型触媒であるため、含ヘテロ元素官能基しか活性化できず、ターゲットとなる反応は主にアルドールタイプの縮合反応に制限されている。本研究では、世界初となるπ配位ルイス酸金触媒とσ配位ルイス酸触媒を単一配位子中に集積させた新規協奏触媒を開発し、炭素-炭素不飽和結合の活性化を巧みに利用した高効率・高選択的な物質創製反応の開発を目的としている。		
研究の成果	同一分子内にリン配位子とジアミン配位子を併せ持った新規配位子を合成し、リン配位子にπ配位ルイス酸金錯体を配位させ、ジアミン配位子にσ配位ルイス酸塩化亜鉛を配位させることを検討した。ジアミン配位子上の金属は、金属の種類によらず単離精製の過程で容易に脱離することが分かった。しかしながら、種々検討を行った結果、亜鉛は反応系中でジアミン配位子に配位していることが分かった。そこで、本触媒を用いてアルキンの活性化を利用した様々な分子変換反応を検討したが、いずれの場合も触媒活性を示さない結果となった。これは、金と亜鉛が比較的接近した錯体となっているため、1)基質が金属に配位できないこと、2)金属間の立体反発に起因して亜鉛が脱離し易くなっていることが原因と判明した。現在、配位子の分子設計を再度検証し、新たな新規協奏触媒を開発中である。一方、金-有機分子触媒によるリレー反応を用いることで、従来では困難とされてきた第三級β-ヒドロキシケトンの新規合成法を開発することに成功した。現在、不斉収率の向上を目指している段階である。本手法により、医薬中間体として重要な光学活性第三級β-ヒドロキシケトンを容易に合成することが可能となる。		
研究成果発表状況	- Horino, Y.; Homura, N.; Inoue, K.; Yoshikawa S. "Cyclopropanation of Strained Alkenes by Palladium-Catalyzed Reaction of 3-Silyl or 3-Boryl-1-arylallyl acetate" <i>Adv. Synth. Cat.</i> 2012, 354, 828-834. - Horino, Y.; Nakashima, Y.; Kuroda, S. International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis, 2011, p. P90, Shanghai, China. "Ketone-Ketone Cross Aldol Surrogate Reaction by Gold Complex/Brønsted Acid Relay Catalysis" - Inoue, K.; Horino, Y.; Kuroda, S. "Gold Complex/Brønsted acid Relay Catalysis for Ketone-Ketone Cross Aldol Surrogate Reaction" 第 58 回有機金属化学討論会, 2011, P3A-32, 名古屋(名古屋大学) - Horino, Y.; Yoshikawa, S.; Kuroda, S. "Reactivities of [α-(Silyl) or α-(Boryl)-π-allyl] palladium Intermediates" 第 58 回有機金属化学討論会, 2011, P3A-12, 名古屋 - 法邑尚樹, 吉川沙織, 堀野良和, 黒田重靖, 「パラジウム触媒による 1-アリール-3-シリルアリルアセテートの二量化反応」, 日本化学会第 92 春季年会, 2012, 3 月 27 日, 3K8-50, 神奈川(慶応大学)		
経費の執行状況	区分	執行額(円)	備考
	【物品費】	700,501	試薬類
	【その他】	99,499	論文校正, 学会参加登録費
	【合計】	800,000	