

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750108

研究課題名(和文) 金属触媒反応における「金属外圏制御」設計戦略の開拓

研究課題名(英文) Development of Outer-Sphere Control for Metal-Catalyzed Reactions

研究代表者

遠藤 恒平 (ENDO KOUHEI)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：70454064

研究成果の概要(和文)：

触媒開発研究では反応活性点の精密制御に主眼が置かれている。一方、本研究では活性点に直接的に作用しえない外圏部位を制御するという戦略で本研究に取り組んだ結果、(1)ジボリルアルカンを用いる反応開発、(2)独自設計した複核金属錯体を触媒とする反応開発、この二つを達成した。これらは、活性点周辺環境の調整が大きな反応駆動力となりうる従来にはない制御法の基礎として、今後の発展研究に寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：

We achieved the efficient outer-sphere control of catalytic performance based on (1) the orbital interaction for diborylalkane, and (2) design of multinuclear catalyst for asymmetric reactions. The present studies demonstrated the novel strategy of neighboring effect that could not be established with the previous systems in organic chemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,800,000	540,000	2,340,000
22年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機合成，分子触媒，金属，外圏制御

1. 研究開始当初の背景

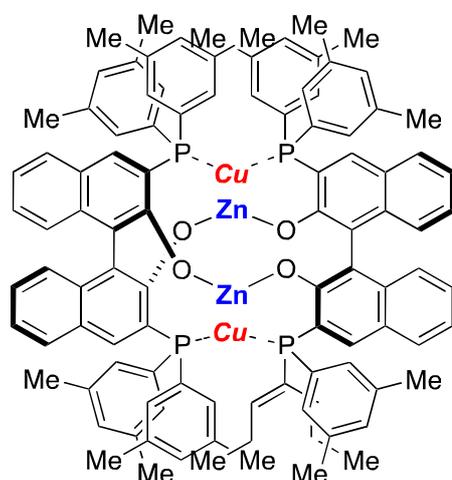
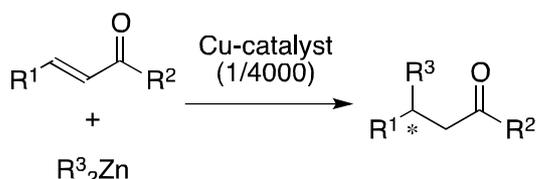
化学反応の制御のために、反応活性点そのものを制御する数多くの手法に対し、反応活性点から離れた部位の環境を調製する遠隔制御に関する研究例は稀である。本研究では、金属活性中心に対し、金属外圏と定義した遠隔部位の制御に取り組むことで従来では困難であった新しい反応制御法が開発可能と考えた。

2. 研究の目的

古典的でもある反応点そのものの制御から脱却し、類例の稀な反応点の遠隔制御法を開発する。従来法は精密有機合成化学と呼ばれ、その開発期間は既に半世紀に達している。円熟期を迎えた精密有機合成化学は同時に、突破困難な限界を目前に控えている。そこで新しい反応制御法の開発が急務である。本研究は、精密有機合成化学とは対極的に、反応点とは一見すると直接的関係のない遠隔部位を修飾することで反応制御を達成しようという試みである。

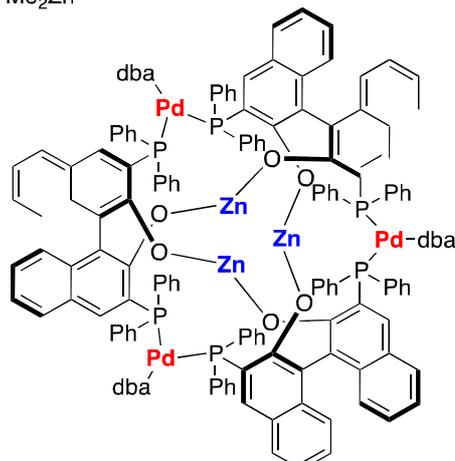
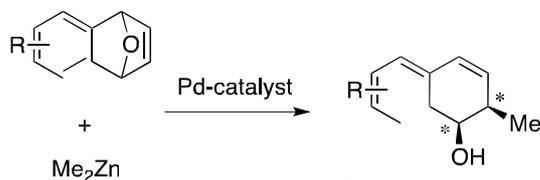
たとえば銅触媒を用いる共役付加反応では、銅原子2つと亜鉛原子2つを有する複核錯体の生成を質量分析測定により見出し、従来の数百倍の活性を示すことを明らかにした(式3)。また得られる生成物のほぼ完全な立体制御を達成した。このとき銅原子1つ亜鉛原子2つの錯体、銅原子のみの錯体を用いると触媒活性および立体選択性が大幅に低下することもわかった。

式3 銅触媒による不斉共役付加反応



Cu-catalyst
Detected by ESI-MS

引き続き、パラジウム触媒を用いる反応では、パラジウム原子3つ、亜鉛原子3つを含む錯体の生成を質量分析測定により見出し、オキサビシクロアルケン類の立体選択的メチル化反応が効率よく進行することを明らかにした(式4)。予期せぬことに式3に示



Pd-catalyst
Detected by ESI-MS

したようなパラジウム原子2つ亜鉛原子2つを含む錯体はまったく検出されていない。本反応においても、パラジウム原子と亜鉛原子の比率を変化させると触媒活性と立体選択性が大幅に低下することがわかった。

式4 パラジウム触媒による開環反応

以上の結果から、用いる金属原子や反応に応じた複核錯体が自発的に反応中で形成され、効果的な触媒として機能することを見出した。これらは反応点である銅原子、パラジウム原子の外殻領域の制御が不可欠であり、本研究目的である遠隔制御法の開発を達成したものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① Endo, K.*; Tanaka, K.; Ogawa, M.; Shibata, T.* “Multinuclear Pd/Zn Complex-Catalyzed Asymmetric Alkylative Ring-Opening Reaction of Oxabicyclic Alkenes”, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 868–871. 査読有

② Endo, K.*; Ohkubo, T.; Hirokami, M.; Shibata, T.* “Chemoselective and Regiospecific Suzuki Coupling on a Multisubstituted sp^3 -Carbon in 1,1-Diborylalkanes at Room Temperature”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11033–11035. 査読有

③ Endo, K.*; Hirokami, M.; Shibata, T.* “Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenylboronates via 1,1-Organodiboronates”, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3469–3472; highlighted by *Synfacts* **2010**, 852. 査読有

④ Endo, K.*; Ogawa, M.; Shibata, T.* “Multinuclear Catalyst for Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Organozinc Reagents”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2410–2413; highlighted by *Synfacts*, **2010**, 679. 査読有

⑤ Endo, K.*; Hirokami, M.; Shibata, T.* “Synthesis of 1,1-Organodiboronates via Rh^ICl-Catalyzed Sequential Hydroboration of 1-Alkynes”, *Synlett* **2009**, 1331–1335. 査読有

[学会発表] (計19件)

① ○田中啓介, 遠藤恆平, 柴田高範, “BINOL-PHOS 配位子から調製される複核パラジウム錯体を用いる触媒の不斉開環反応

の開発”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月28日, 神奈川大学

② ○焼石さゆり, 浜田大輔, 遠藤恆平, 柴田高範, “BINOL-PHOS 配位子から調製される複核銅錯体を用いる有機金属試薬の触媒的不斉共役付加反応の開発”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学

③ ○浜田大輔, 遠藤恆平, 柴田高範, “複核金属錯体を用いる有機金属試薬の触媒的不斉共役付加反応における SPINOL 配位子の開発”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学

④ ○坂本晶, 大久保貴弘, 遠藤恆平, 柴田高範, “1,1-ジボリル-2-シリルアルカンを用いた立体選択的多置換アリルシラン誘導体の合成”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月27日, 神奈川大学

⑤ ○大久保貴弘, 遠藤恆平, 柴田高範, “室温条件下における sp^3 炭素上での化学選択的・位置特異的な鈴木・宮浦クロスカップリング反応の開発”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日, 神奈川大学

⑥ ○浜田大輔, 遠藤恆平, 柴田高範, “SPINOL-PHOS による複核金属錯体を用いた有機金属試薬の触媒的共役付加反応の開発”(poster), The 2nd Symposium on Chiral Science & Technology: Mesochemistry & Chemical Wisdom, 2011年3月2日, 早稲田大学西早稲田キャンパス (東京)

⑦ ○Kohei Endo, Mika Ogawa, Keisuke Tanaka, Daisuke Hamada, Sayuri Yakeishi, Takanori Shibata, “Development of Metal-Linked Multinuclear Catalyst for Highly Efficient Catalytic Asymmetric Alkylation Reactions”, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 16th December 2010, Honolulu

⑧ ○遠藤恆平, 田中啓介, 浜田大輔, 焼石さゆり, 小川美香, 柴田高範, “金属連結複核錯体触媒による不斉反応開発”, 第57回有機金属化学討論会, 2010年9月17日, 中央大学

⑨ ○ Daisuke Hamada, Kohei Endo, Takanori Shibata, “Multinuclear Catalyst Using SPINOL-PHOS for Copper-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Organozinc and Organoaluminum Reagents” (poster), 7th

Symposium on Chemical Approaches to Chirality, 29th, September 2010, Tokyo University of Science (Tokyo)

⑩ ○小川美香, 遠藤恆平, 柴田高範, “金属連結型配位子を用いる有機アルミニウム試薬の同触媒による共役付加反応の不斉制御”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学 (大阪)

⑪ ○浜田大輔, 小川美香, 遠藤恆平, 柴田高範, “銅触媒による有機亜鉛試薬の不斉共役付加反応: 金属連結型配位子を用いる立体選択性反転の新技术”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学 (大阪)

⑫ ○廣神宗直, 遠藤恆平, 柴田高範, “1,1-二置換ホウ酸エステルを用いた立体選択的多置換アルケニルホウ酸エステルの合成”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月27日, 近畿大学 (大阪)

⑬ ○Mika Ogawa, Kohei Endo, Takanori Shibata, “Metal-linked BINOLate complex for Highly Efficient Cu-catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Organozinc Reagents” (poster), International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009, 2009年12月16日, 高麗大学 (韓国)

⑭ ○遠藤恆平, “複核金属分子触媒の設計: 等価な反応活性点の同時多発制御”, 若手研究者のためのセミナー, 有機合成化学協会関東支部, 2009年12月12日, 東京大学

⑮ ○Mika Ogawa, Kohei Endo, Takanori Shibata, “BINOL Scaffold for Metal-linked ligand in Highly Efficient Cu-catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Organozinc Reagents” (poster), IKCOC 11, 10th, Nov. 2009, Rihga Royal Hotel Kyoto

⑯ ○廣神宗直, 遠藤恆平, 柴田高範, “1,1-二置換ホウ酸エステルを用いた立体選択的多置換アルケニルホウ酸エステルの合成”(poster), 第96回有機合成シンポジウム, 2009年11月6日, 早稲田大学国際会議場 (東京)

⑰ ○田中啓介, 小川美香, 遠藤恆平, 柴田高範, “金属連結型テトラホスフィン配位子を用いるパラジウム触媒による酸無水物の不斉非対称化反応の開発”(poster), 日本化学会第3回関東支部大会, 2009年9月4日, 早稲田大学 (東京)

⑱ ○遠藤恆平, 小川美香, 柴田高範, ”金属連結型テトラホスフィン配位子を用いる銅触媒による有機亜鉛試薬の立体選択的共役付加反応の開発”, 日本化学会第3回関東支部大会, 2009年9月4日, 早稲田大学(東京)

⑲ ○ Kohei Endo, “Development of Metal-Linked Molecular Catalyst”, International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers (CCSP), July 13–16, 2009, Harbin, China

[その他]

ホームページ等

<http://www.endorg.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤恆平

早稲田大学 高等研究所 助教

研究者番号: 70454064