

課題番号	Q18E-04
課題名（和文）	糖類の直接的かつ立体選択的な分子変換を触媒する有機パラジウム錯体の開発
課題名（英文）	Development of organo-palladium complex that catalyzes direct and stereoselective transformation of sugars
研究代表者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学部 応用化学科 准教授 氏名 山本 哲也
共同研究者	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 清水 未紀
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 柳橋 拓巳
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 藤本 旺
	所属（学部、学科・学系・系列、職位） 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 菅谷 麻理子

研究成果の概要（和文）

本文（9ポイント：明朝）

糖類などのバイオマス炭素源とする分子変換技術の進歩は、石油に強く依存した現代社会構造を持続可能な炭素循環社会へと移行するために必須と言える。糖類はヘミアセタール構造を有することから、ヘミアセタール部位を化学変換することが容易になれば、バイオマスの有用性は高まる。本研究では、ヘミアセタール類への有機基の導入を可能とするパラジウム触媒を開発した。

研究成果の概要（英文）

本文（9ポイント：Century）

Advances in catalytic organic reactions that use saccharides as a carbon source are essential to shift the modern social system strongly dependent on oil to a sustainable low-carbon society. Therefore, we focused on the fact that saccharides have a hemiacetal structure, and developed the catalyst for arylation of hemiacetals. Herein we will report that NHC coordinated palladacycle complexes show excellent catalytic activity in addition reactions of arylboron compounds to hemiacetals such as sugar derivatives.

1. 研究開始当初の背景

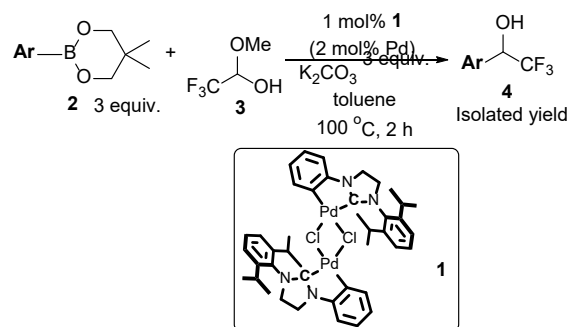
糖類などのバイオマスを炭素源とする分子変換技術の進歩は、石油に強く依存した現代社会構造を持続可能な炭素循環社会へと移行するために必須と言える。糖類を原料とする機能性材料や医薬品などの生産はすでに行われており、例えば、ダパグリフロジンやトホグリフロジンなどの糖尿病治療薬は糖の化学変換によって製造されている。しかし、糖の化学変換法は未だ限られており、それらの製造には数多くの反応工程を経る必要があり、持続可能な生産プロセスからは程遠い。

2. 研究の目的

糖類は多くの水酸基と共にヘミアセタール基を有している。既存の化学変換は、ヘミアセタール部位に有機基を導入するためには、あらかじめ水酸基を反応性の乏しい官能基に変換しておく必要があった。そのため、余計な反応工程が増え、コストと廃棄物が増えてしまうことが問題であった。本研究では既存法の課題を克服するべく、水酸基などの種々の官能基の共存下でヘミアセタール部位に官能基選択的かつ立体選択的に芳香族炭化水素導入できる有機パラジウム錯体触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

パラジウム錯体 **1** を触媒とし、入手容易な 2,2,2-トリフルオロメチル-1-メトキシエタノール **2** に対するアリールボロン酸エステル **3** の付加反応の条件検討を行った。これらの結果を踏まえ、糖類への反応の適応を試みた (Scheme 1)。

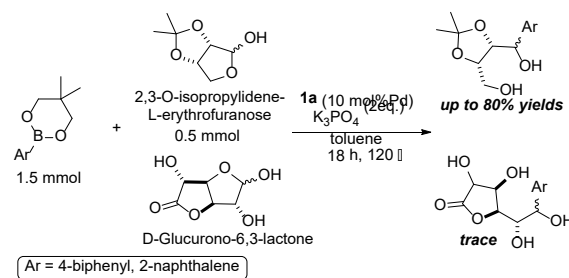


Scheme 1

4. 研究成果

種々のアリールボロン酸エステル類を用いて 2,2,2-トリフルオロメチル-1-メトキシエタノール **2** のアリール化反応を試みたところ、メトキシ基などの電子供与性基や臭素のようなハロゲン原子を置換基に持つアリールボロン酸エステル類は良好な収率で対応するアリール化反応が進行した。

上述の検討の結果を踏まえて、本触媒系による D-リボースを原料とする 2,3-O-isopropylidene-L-erythrofuranose や D-グルクロノ-6,3-ラクトンなどの糖誘導体の環状アセタールを用いたカップリング反応を検討したところ、2,3-O-isopropylidene-L-erythrofuranose からは開環付加体が高収率で得られ、D-グルクロノ-6,3-ラクトンからは開環付加体がわずかに得られるに留まった (Scheme 2)。



Scheme 2

本触媒が糖類の変換反応に適応可能であることを明らかにできたが、触媒性能は十分とは言えず、さらなる検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、共同研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

- ① ① 菅谷 麻理子、柳橋 拓巳、山本 哲也、篠崎 開、NHC-Coordinated Cyclometalated Palladium Complex Catalyzed Addition of Arylboron Compounds to Fluorous Hemiacetals, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology
- ② ② 柳橋 拓巳、菅谷 麻理子、山本 哲也、Palladium Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Fluorinated Hemiacetals, The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018