

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

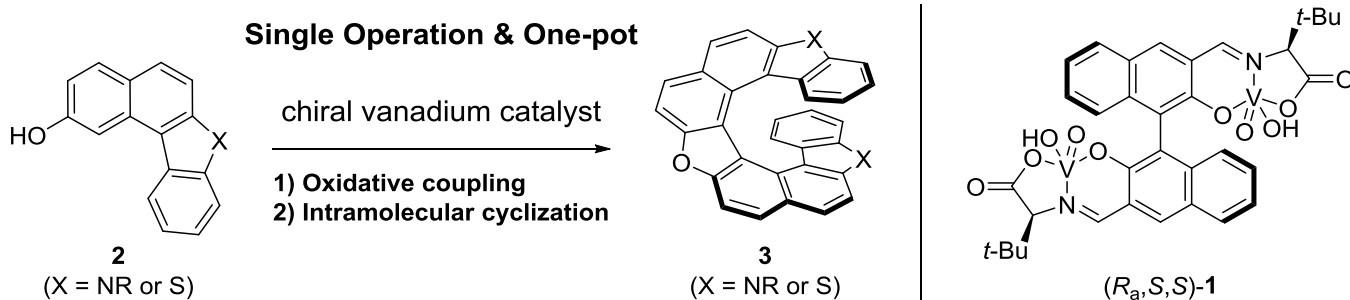
研究テーマ (和文) AB	環境調和性を指向した金属-有機分子ハイブリッド触媒の開発と不斉合成への応用				
研究テーマ (欧文) AZ	Development of Metal/Organo-Hybrid Catalyst and its Application to Environmentally Benign Asymmetric Synthesis				
研究氏 代表名 者	カナ字 CC	姓)タキザワ	名)シノブ	研究期間 B	2016 ~ 2017年
	漢字 CB	滝澤	忍	報告年度 YR	2017年
	ローマ字 CZ	Takizawa	Shinobu	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	大阪大学産業科学研究所・准教授				

概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

本研究では、バナジウム等の卑金属の穏和な反応性・配位性に着目し、複数の卑金属触媒や有機触媒活性サイトを同一のキラル骨格に固定化することで、協調的活性化や多点立体制御を可能とする新しい不斉触媒の開拓を行った。開発した触媒の応用として、光学活性ヘテロヘリセンの効率的合成を検討した。

光学活性なヘリセンは効果的な不斉源として不斉配位子や有機分子触媒への応用やその独特な光電的、電子的性質から機能性化合物への利用が期待されている。これまでにキラルな遷移金属触媒を用いる環化付加反応による、ヘリセン型分子の触媒的不斉合成が報告されているものの、その合成には高希釈条件が必要であり、反応基質の合成が多段階である等の問題があった。特にヘリセン骨格に芳香族複素環を有するヘテロヘリセンの触媒的不斉合成例は少なく、効率的な合成法の開発が望まれていた。

我々は、2-ナフトールの不斉酸化カップリング反応において高い触媒活性を示す、キラルバナジウム錯体の開発に成功し、キラルバナジウム触媒が多環式フェノールを反応基質とするオキサ[9]ヘリセンの不斉ドミノ合成に有効であることを見出した。キラル二核バナジウム触媒( $R_a,S,S$ )-1を用いてピロール環を含む多環式フェノール **2a** ( $X = NR$ )を反応させたところ、二つのピロール環と一つのフラン環を有するヘテロヘリセン **3a** ( $X = NR$ )が得られた。本反応では、バナジウム触媒のレドックスおよび酸触媒が **2** の酸化カップリングと続く分子内脱水環化の連続反応を促進することで、一挙にヘリセン骨格が構築されたと考えられる。また、チオフェン環を有する多環式フェノール **2b** ( $X = S$ )を用いた場合も、本連続反応は進行しヘテロヘリセン **3b** ( $X = S$ )を与えた。これらヘリセンの構造や特徴は、各種分光法およびX線結晶構造解析により確認した。



キーワード FA	卑金属	バナジウム	不斉カップリング	ヘリセン
----------	-----	-------	----------	------

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC					シート番号							

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	キラルバナジウム触媒を用いるエナンチオ選択的酸化カップリング反応の開発と応用							
	著者名 <sup>GA</sup>	佐古 真・滝澤 忍・ 笹井 宏明	雑誌名 <sup>GC</sup>	有機合成化学協会誌					
	ページ <sup>GF</sup>	just accepted	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	8	巻号 <sup>GD</sup>	76巻・号(未定)
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

Vanadium is attractive as a base metal catalyst in organic synthesis because of its abundant in nature as well as its relatively low toxicity and moisture sensitivity compared with other metals. Inspired by the activation of substrates in nature (e.g. bromoperoxidase, nitrogenase, etc), herein efficient multifunctional and dinuclear vanadium catalysts have been designed for facile enantioselective syntheses of novel heterohelicenes containing multiple aromatic heterocycles.

Optically active helicenes and other related helical molecules have received considerable attention due to their high potential as catalysts, liquid crystals and molecular devices. However, efficient enantioselective synthetic method of helicenes, heterohelicenes in particular, is rather limited. So far, we have developed a dinuclear vanadium(V) complex (*R<sub>a</sub>,S,S*)-**1**, which can catalyze the oxidative coupling of 2-naphthols to give the corresponding 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) derivatives through a dual activation mechanism; the two vanadium metals in the chiral complex activate two molecules of 2-naphthol simultaneously achieving a high reaction rate with high enantiocontrol (up to 97% ee). Recently, we also reported that the chiral vanadium complex promotes enantioselective domino reaction of polycyclic phenols to give oxahelicenes. We initially examined the reaction of pyrrole ring-containing polycyclic phenol derivative **2a** (X = NR) using (*R<sub>a</sub>,S,S*)-**1**. As a result, the desired heterohelicene **3a** (X = NR) possessing two pyrrole rings and one furan ring was obtained. In this reaction, chiral vanadium complex worked as a redox and acid hybrid-catalyst to promote an oxidative coupling followed by acid-mediated intramolecular cyclization sequence of **2a** to furnish heterohelicene **3a** in a single operation. In addition, when **2b** (X = S) having thiophene ring was employed as a starting material in the present sequential reaction, the corresponding heterohelicene **3b** (X = S) was successfully provided. The structure and characteristic features of synthesized heterohelicenes were confirmed by X-ray crystallographic analysis and a series of spectroscopies.