

# 長期海外派遣報告書

MERIT 二期生

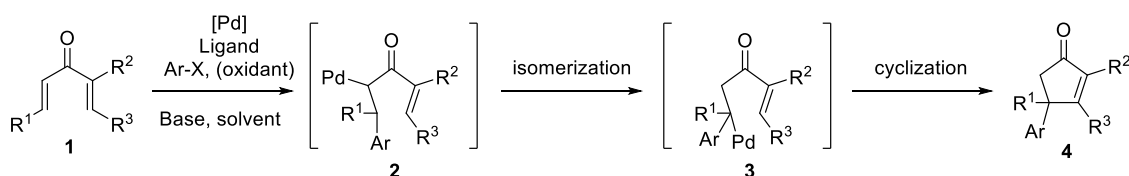
化学生命工学専攻 野崎研究室

満重佑輔

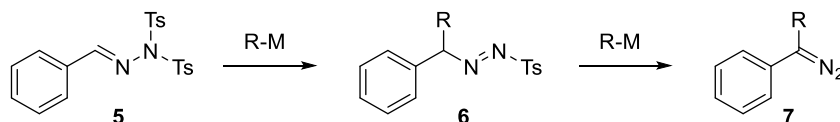
派遣先: ハワイ大学マノア校 Marcus A. Tius 教授

派遣期間: 2016 3/13~5/22

## ・研究について



**Scheme 1.** Palladium-catalyzed asymmetric pseudo-Nazarov cyclization.



**Scheme 2.** Synthesis of diazo compounds from the reaction of bistosylhydrazone and organometals.

Tius 先生の下では主に二つのテーマに従事した。一つ目のテーマは、私が提案した「Pd 触媒を用いた不斉擬ナザロフ環化反応」(Scheme 1)、二つ目のテーマは Tius 先生より提案された「ビストシルヒドラゾンと有機金属の反応によるジアゾ化合物の合成」(Scheme 2)である。

ナザロフ環化はシクロペンテノン環の有用な合成法として広く使われている反応である。しかし、一般的に非常に強いブレンステッド酸、もしくはルイス酸が必要であるため酸性条件で不安定な官能基を用いることができず、立体選択性の制御も難しい。また、目的の多置換シクロペンテノン構造を合成するために複雑な多置換のジアルケニルケトン合成する必要がある。もし、環化反応と同時に新たな C-C 結合を形成できれば比較的単純なジアルケニルケトンから目的物の合成が可能となる。そこでこのような反応を指向し、有機金属を用いたナザロフ環化反応の第一人者である Tius 先生の下、Scheme 1 のような反応の研究を行った。配位子としては PyOX 型配位子、ピピリジン、フェナントロリンなどの二座配位子を、基質としては主にジベンジリデンアセトン(dba)を用いた。反応条件を適宜変更したが残念ながら目的の反応は進行しなかった。反応溶液の色の変化の観察から、パラジウムに配位した二座配位子が系中に大量に存在する

dbaによって解離していることが示唆されたため、例えば dba の溶液を少量ずつ系中に滴下するなどの工夫が考えられるが、時間的都合から Tius 教授より提案いただいた二つ目のテーマに取り組むこととした。

Tius 先生は最近金触媒を用いた Nazarov 型の反応開発に取り組んでおり、その反応は金触媒へのカルベントランスファーを起点として開始する。従って、私の研究はこのカルベン前駆体であるジアゾ化合物の新規合成手法の確立であった。まず、原料のビストシルヒドラゾン **5** の合成法が未知だったため、この合成法の検討を行った。数度の条件検討の結果、**5** を 50% 程度の収率で合成する手法を発見することができた。続いて、化合物 **6** の合成検討を行った。様々な有機金属、添加物を検討した結果、**6** 番を凡そ 10% 程度の収率で生成することに成功した。残念ながら目的化合物 **7** の合成にはいたらなかったが、未知化合物 **5** の合成手法の確立、及び目的化合物前駆体 **6** の合成に成功し、今後の研究の指針を示すことができたと自負している。

## ・ハワイでの生活

初めての長期海外滞在ということもあり、今回の長期海外派遣は非常に刺激的だった。特に、全ての議論を英語で行うという環境に身を置いたのが殆ど初めてであったため、大変面白かった。英語で上手に表現できないことに苛立ちを覚えましたが、思っていた以上に意思疎通ができたことは自信になった。また、もう一つ印象深いことが滞在先のハウスメイトとの生活である。初めてシェアハウスという形態で生活を行い、様々な不安があったが、同居人の一人で日本人である飯田海さんに非常によくしてもらい、大変快適に生活することができた。滞在中にハウスメイトがころころと変わったが、全員が友好的であり、夜には BBQ をするなど、楽しく暮らすことができた。また、休日には美しいビーチを散策するなど研究の疲れを癒すことができ、総じて大変良い留学であった。



カハラビーチにて

## ・謝辞

受け入れ先の Marcus A. Tius 先生には研究から生活面まで含め様々なサポートを頂きました。また、指導教官である野崎京子先生、副指導教官の藤田誠先生には留学の準備に関し多くの支援を頂きました。さらに、今回の海外派遣の機会を与えてくださり、かつ資金的な援助をいただいた MERIT プログラムに感謝します。