

## 令和 6 年度実績報告書

令和 7 年 3 月 31 日

公立千歳科学技術大学  
学長 宮永 喜一 様

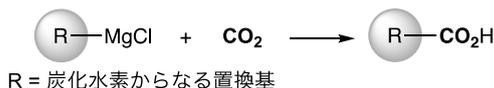
公立千歳科学技術大学特別研究等助成要綱第 7 条に基づき、下記のとおり報告いたします。

報告者	所属	応用化学生物学科	職名	教授 准教授 講師 助教 助手
	氏名	堀野 良和	ふりがな	ほりの よしかず
研究課題名	パラジウム触媒による新規二酸化炭素固定化反応の開発			
本研究費による発表論文、著書など	<p>1) H. Mori, Y. Horino, <i>et al.</i>, “Synthesis of vinylidenecyclopropanes <i>via</i> gold(I)-catalyzed cyclopropanation of vinyl arenes with <math>\gamma</math>-stannylated propargyl esters” <i>Chemical Communications</i>, 2024, 60, 13518-13521.</p> <p>2) 秋間想太, 中川翔太, 堀野良和「金触媒によるインデンのシクロプロパン化反応を経る 2-ビニル置換ナフタレン誘導体の合成」日本化学会北海道支部 2024 年夏季研究発表会, 2024 年 7 月 20 日, 北見工大</p> <p>3) 村田寧々, 秋間想太, 中川翔太, 堀野良和「金触媒によるプロパルギル位アリル化反応」日本化学会北海道支部 2024 年夏季研究発表会, 2024 年 7 月 20 日, 北見工大</p> <p>4) 夏堀 歩, 赤川美月, 堀野良和「パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコール誘導体の合成」令和 6 年度化学系学協会東北大会, 令和 6 年 9 月 14 日, 15 日, 秋田</p> <p>5) 夏堀歩, 堀野良和 “Stereoselective Synthesis of (Z)-<i>anti</i>-Homoallylic Alcohols Using Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction” Chitose International Forum on Science and Technology 2024, 2024 年 9 月 3 日, 4 日</p> <p>6) 中川翔太, 堀野良和 “Synthesis of 2-Vinylnaphthalenes <i>via</i> Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Indenes” Chitose International Forum on Science and Technology 2024, 2024 年 9 月 3 日, 4 日</p> <p>7) 中川翔太, 堀野良和 “Synthesis of 2-Vinylnaphthalenes <i>via</i> Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Indenes” 令和 6 年度化学系学協会東北大会, 令和 6 年 9 月 14 日, 15 日, 秋田</p> <p>8) 村田寧々, 堀野良和 “Gold-Catalyzed tandem propargylic allylation/cyclization isomerization” 令和 6 年度化学系学協会東北大会, 令和 6 年 9 月 14 日, 15 日, 秋田</p> <p>9) 森大翔, 小野裕介, 中川翔太, 秋間想太, 村上美希, 是永敏伸, 中路正, 堀野良和” Synthesis of Vinylidenecyclopropanes <i>via</i> Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Vinyl Arenes” Chitose International Forum on Science and Technology 2024, 2024 年 9 月 3 日, 4 日</p> <p>10) 平野晴也, 堀野良和 “Transition-Metal-Free Synthesis of Homopropargylic Alcohols” Chitose International Forum on Science and Technology 2024, 2024 年 9 月 3 日, 4 日</p> <p>11) 村田寧々, 平野晴也, 堀野良和「ヨウ化亜鉛存在下におけるプロパルギルカルバメート, アルデヒド, トリアルキルホウ素の三成分連結反応」化学系学協会北海道支部 2025 年冬季研究発表会, 令和 7 年 1 月 22 日</p> <p>12) 秋間想太, 下地悠太, 堀野良和「銅触媒を用いた <math>\gamma</math>-ースタンニル置換プロパルギルエステルの二量化反応」化学系学協会北海道支部 2025 年冬季研究発表会, 令和 7 年 1 月 22 日</p>			

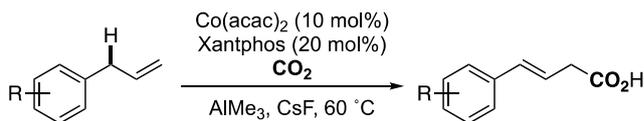
## 研究成果報告

**【背景】** 温暖化への影響度が大きい二酸化炭素は地球上に豊富に存在することから、石油や石炭などの化石資源に代わる炭素資源として魅力的である。現在、枯渇性資源非依存型の物質変換として二酸化炭素固定化反応の開発が活発に研究されている。例えば、固体触媒（不均一系触媒）を用いた二酸化炭素の水素化反応による高選択的メタノール合成はバルクケミカル合成の代表格であり、化成品原料や代替燃料として世界で年間およそ 1 億トン生産されている。しかし、二酸化炭素は化学的に不活性な分子であるため、遷移金属触媒反応を利用したファインケミカルの開発は限られている。一般に、二酸化炭素を有機合成反応に利用するには、Grignard 反応剤のような求核性の高い反応剤を用いる必要がある (Scheme 1a)。一方、遷移金属触媒を用いる二酸化炭素固定化反応は、温和な条件で反応が行えるため官能基許容性が高く、先述した Grignard 反応剤では合成できないカルボン酸合成を可能にする (Scheme 1b)。しかし、現時点では、二酸化炭素を単純なカルボン酸合成にしか利用できず、高度に立体制御された化合物の合成法は開発されていない。

(a) 強塩基性反応剤 (Grignard反応剤) を用いた例



(b) コバルト (遷移金属) 触媒を用いた例



**【課題】**

- 反応性が高すぎるため官能基許容性が低い (合成できる化合物に制限が大きい)
- 化学量論以上のマグネシウムが必要 (環境負荷が大きい)

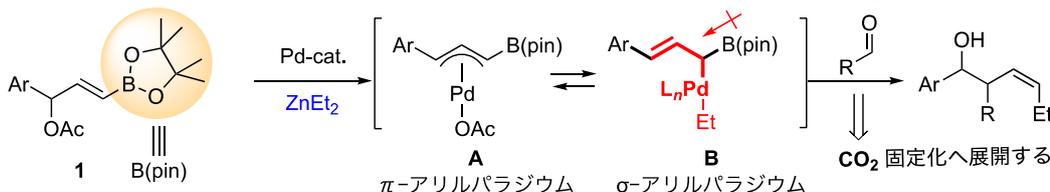
■ 炭素-水素結合活性化を利用した点で新規性が高い

**【課題】**

- 単純なカルボン酸合成にしか利用できない (ファインケミカルに要求される立体化学の制御が未達成)
- 触媒量が多いため、触媒量の削減が求められる

Scheme 1. 二酸化炭素の固定化反応の例

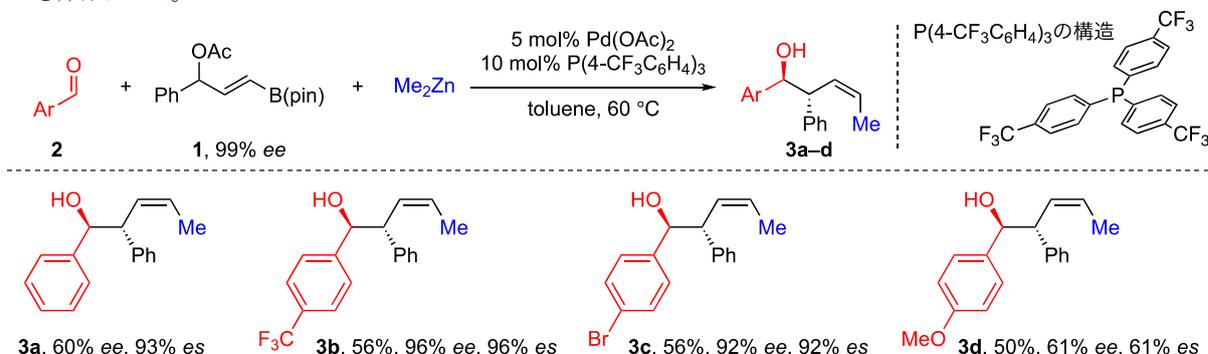
**【研究目的】** 本研究では、ホウ素官能基が置換した  $\sigma$ -アリルパラジウム中間体 **B** の特徴を巧みに活かした分子設計により、これまでの  $\sigma$ -アリルパラジウム化学では実現できない二酸化炭素固定化の開発を目的とした (Scheme 2)。また、希少元素をリサイクルできる新たなかご形リン配位子の合成も目指した。



Scheme 2. これまでの研究背景と本研究の目的

■ 電気陰性度 (B < C) を考えるとホウ素は電子供与性誘起効果を持つ

**【結果】** 化学的に安定な二酸化炭素を求電子剤として用いる前に、昨年度の結果を基に、反応性の比較的高いアルデヒドを用いて不斉転写反応によるキラルホモアリルアルコール誘導体 **3** の合成法を開発した (Scheme 3)。酢酸パラジウムと電子求引性基であるトリフルオロメチル基を持つホスフィン配位子存在下、キラル基質 **1**、アルデヒド **2**、ジメチル亜鉛との反応を行うと、三成分連結型の反応が進行し合成化学的に難易度の高いホモアリルアルコール **3a-d** が高いジアステレオ選択性で得られた。芳香族アルデヒドのパラ位に電子求引性基が置換すると不斉転写率は高かったが、電子求引性基が置換した *p*-アニスアルデヒドを用いると、不斉転写率の低下が見られた。これは、レドックストランスメタル化が要因と考えられる。一方、希少元素をリサイクルするための新たなリン配位子の合成も実施し、かご形の前駆体であるお椀型のリン配位子の合成にも成功した。



Scheme 3. 不斉転写反応の結果

本触媒系では、アリルパラジウムの求核性が低く二酸化炭素の固定化が難しいことがわかった。一方、パラジウムの代わりにニッケルやコバルトを用いると、二酸化炭素の固定化が可能である知見を得た。今後は、ニッケルまたはコバルトを用いた触媒系を構築し、二酸化炭素固定化反応を開発していく。また、希少元素をリサイクルできる新たなかご形リン配位子の合成も継続して進めて行く。