

# フラボノイド選択的合成の鍵となる 担持ナノ粒子触媒の新奇触媒作用

(東京大) ○谷田部孝文・金雄傑・水野哲孝・山口和也

**1. 研究背景：**フラボノイドとは、イソフラボンなどの、カルコンから派生した自然界に遍在する植物二次代謝物の総称であり、様々な生物活性を示す有用な化合物群です<sup>1)</sup>。これらを薬理的に応用するには、各種フラボノイドの選択的な化学合成手法の開発が必要です。本研究では、安価で合成が容易なカルコンから直接変換可能な、フラボンとオーロンに着目しました。フラボンにはメジャーフラボノイドの一種であり、合成手法も多く研究されていますが、強酸・強塩基や有害な酸化剤の使用など環境負荷の点で課題を抱えています。一方、マイナーフラボノイドの一種であるオーロンの合成手法は少なく、フラボンなどへの変換が優先してしまい、カルコンを基質とした触媒的オーロン合成はこれまで報告されていません。

**2. 研究概要：**本研究では、カルコンを経由する、空气中酸素を酸化剤としたフラボン及びオーロンの選択的環境調和型合成を指向して、機能集積型担持ナノ粒子触媒を設計しました。

まず、Mg-Al Layered Double Hydroxide 担持 Au ナノ粒子触媒 (Au/LDH) を設計し、LDH 担体の塩基サイトと担持 Au ナノ粒子の脱水素サイトの集積化によって、高効率選択的フラボン One-Pot 合成を達成しました (図 1)<sup>2)</sup>。一方、より高難度の反応である選択的オーロン合成においては、a) オーロン合成触媒、b) 触媒活性の向上、c) 6-endo 環化の阻害、d) フラボン合成の阻害の 4 点を達成する高機能触媒が必要です。そこで、a) 担持 Pd 種、b) Au-Pd 二元金属、c) CeO<sub>2</sub> 担体、d) Pd-on-Au 構造によってそれぞれを制御する CeO<sub>2</sub> 担持 Pd-on-Au ナノ粒子触媒 (Pd/Au/CeO<sub>2</sub>) を開発することで、シンプルなカルコンを基質とした初の触媒的オーロン合成を達成しました (図 2)<sup>3)</sup>。いずれの反

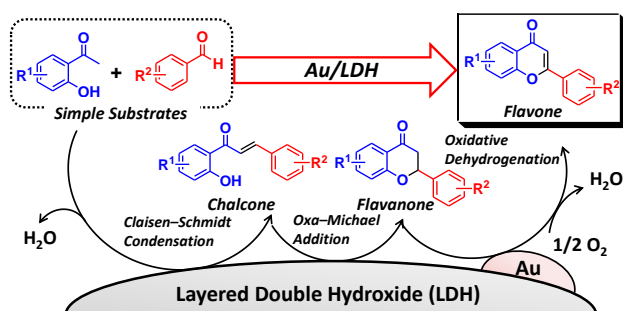


図 1. 選択的フラボン One-Pot 合成

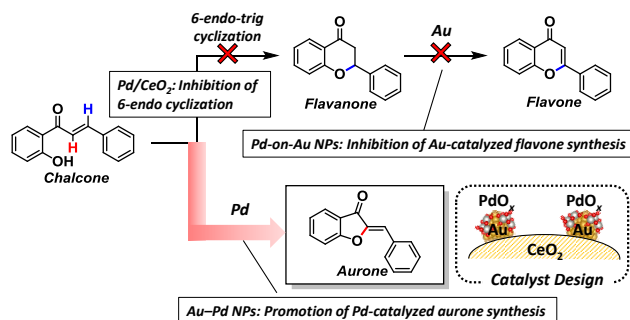


図 2. 選択的オーロン合成

応系でも、担持ナノ粒子触媒の今までに報告のない触媒作用が鍵となっています。

本研究は、通常は困難な固体触媒による新奇選択的分子変換を達成した稀有な例であり、固体触媒を用いた環境調和的な精密有機合成の発展に大きく寄与する研究だと考えています。

文献

- 1) F. Verweridis *et al.*, *Biotechnol. J.*, **2**, 1214 (2007)
- 2) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 13302 (2015)
- 3) T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.*, **8**, 4969 (2018)