

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		パラジウム触媒による新規分子間環化付加反応の開発と不斉合成への展開			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Palladium-Catalyzed New Cycloaddition Reactions and Their Application to Asymmetric Catalysis			
研究氏 代表 者	カカナ CC	姓) シンタニ	名) リョウ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	新谷	亮	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Shintani	Ryo	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>環構造を有する有機化合物は、医薬・農薬をはじめとして様々な分野で利用される有機物に広く見られる。分子間環化付加反応は、比較的単純な原料から高効率的に環状化合物を合成できる強力な手法であり、6 員環化合物の合成においては、Diels-Alder 反応に代表される [4 + 2] 型の環化付加反応や、ベンゼン環構築などにみられる [2 + 2 + 2] 型の反応がよく用いられている。これに対し、[3 + 3] 環化付加反応による 6 員環合成は、これまであまり研究が進んでいない。このような背景のもと、今回新たな高効率の 6 員環合成方法の確立を目的として、パラジウム触媒を用いたトリメチレンメタン(TMM)とアゾメチンイミンやニトロンなどの 1,3-双極子による触媒的 [3 + 3] 環化付加反応の開発に成功した。その結果、従来合成が困難であったヘテロ環化合物群へのアクセスが飛躍的に向上し、さらに、パラジウムと光学活性ホスホロアミダイト配位子を組み合わせることにより、高立体選択的な触媒的不斉合成への展開も達成した。</p> <p>また、6 員環化合物の合成に関する研究に比べて、分子間環化付加反応を用いた 7 員環化合物の合成については、その研究例が少なく、効率的で汎用性に優れた新たな 7 員環構築法の開発は非常に有用性が高いと考えられる。そこで、環状構造に 4 炭素を与える環化付加反応前駆体として γ-メチレン-δ-バレロラクトンを新たに考案し、パラジウム触媒を用いた 1,3-双極子との [4 + 3] 環化付加反応の開発も行った。この反応前駆体のラクトンは他の様々な反応剤とも環化付加反応を起こし、ニベコチン酸誘導体や、オキシインドール誘導体など、有用な化合物群への効率的なアクセスも可能となった。</p>					
キーワード FA	パラジウム	環化付加反応	触媒的不斉合成		

(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 _{GB}	Palladium-Catalyzed Asymmetric Decarboxylative Lactamization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Isocyanates: Conversion of Racemic Lactones to Enantioenriched Lactams								
	著者名 _{GA}	Ryo Shintani, et al.	雑誌名 _{GC}	Journal of the American Chemical Society						
	ページ _{GF}	16174~16175	発行年 _{GE}	2	0	0	8	巻号 _{GD}	130	
雑誌	論文標題 _{GB}	Stereoselective Synthesis of Nipecotic Acid Derivatives via Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Imines								
	著者名 _{GA}	Ryo Shintani, et al.	雑誌名 _{GC}	Organic Letters						
	ページ _{GF}	457~459	発行年 _{GE}	2	0	0	9	巻号 _{GD}	11	
雑誌	論文標題 _{GB}	Stereoselective Synthesis of Spirooxindole by Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with Isatins								
	著者名 _{GA}	Ryo Shintani, et al.	雑誌名 _{GC}	Organic Letters						
	ページ _{GF}	3754~3756	発行年 _{GE}	2	0	0	9	巻号 _{GD}	11	
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		
図書	著者名 _{HA}									
	書名 _{HC}									
	出版者 _{HB}		発行年 _{HD}					総ページ _{HE}		

欧文概要 _{EZ}

Intermolecular cycloaddition reactions are powerful methods for the convergent construction of cyclic materials from relatively simple organic fragments, and achieving such transformations by the use of transition-metal catalysts is highly desirable in view of efficiency of the process and mildness of the reaction conditions. For the construction of 6-membered cyclic compounds, [4 + 2] cycloadditions (e.g., the Diels–Alder reactions) are most widely used in the literature. An alternative approach is the use of [2 + 2 + 2] cycloaddition reactions as often used in the preparation of aromatic ring systems. Although a [3 + 3] cycloaddition strategy is another legitimate approach toward the formation of 6-membered rings, it has been much less studied. In this context, we have succeeded in the development of a new palladium-catalyzed [3 + 3] cycloaddition of trimethylenemethane (TMM) with 1,3-dipoles to produce highly functionalized 6-membered heterocycles under simple and mild conditions.

To expand the utility of palladium-catalyzed cycloaddition strategy, we have also developed γ -methylidene- δ -valerolactones as a new class of reagents for cycloaddition reactions. These reagents act as a four-carbon unit in a cyclic framework by forming 1,4-zwitterionic species through oxidative addition to palladium(0) followed by decarboxylation, and they smoothly undergo stereoselective [4 + 3] cycloaddition with nitrones to give highly functionalized 1,2-oxazepines. They can also serve as effective precursors for the synthesis of various useful cyclic compounds such as nipecotic acid derivatives and spirooxindoles.