

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	光学活性アンモニウムベタインの化学：新規求核触媒としての機能創出と応用				
研究テーマ (欧文) AZ	Chemistry of Chiral Ammonium Betaines: New Function as a Nucleophilic Catalyst and Its Synthetic Applications				
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)オオイ	名)タカシ	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	大井	貴史	報告年度 YR	2011年
	ローマ字 CZ	001	TAKASHI	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻応用化学分野・教授				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)	<p>1990年代に光学活性求核触媒が登場して以降、多様な求核触媒が開発されてきた中で、アニオン種の優れた求核力の利用に成功した例は極めて限られている。一方、我々は既に分子内イオン対である光学活性アンモニウムベタインの二官能性有機塩基触媒機能を引き出し、これを利用した高立体選択的 Mannich 型反応の開発に成功している。本研究では、新たに光学活性アンモニウムベタインのアニオン部位であるアリアルオキシドの求核性に着目し、イオン性化学種による求核触媒作用の創出を目的とした。</p> <p>研究の端緒としてまず、α-アミノ酸から容易に得られるアズラクトンのエノールカーボネートを基質とした触媒的不斉アシル転位をモデル反応とし、様々な 3, 3'位置換ビナフチル基を母核とするキラルアンモニウムベタインのアニオン性求核触媒機能を系統的に評価した。その結果、アリアルオキシド部位に隣接する 3 位置換基を持たないベタイン分子が高い求核力を示し、実際にイオン性求核触媒として働き得ることを明らかにした。さらに、アンモニウムイオンに隣接する位置に 3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル基を有する分子が、触媒活性および立体選択性の両面から本反応に最適であることを見出した。本触媒系は、従来汎用されるアゾール類等の求核触媒を凌駕する基質一般性で高いエナンチオ選択性を示し、種々の α-4 置換アミノ酸誘導体を与えた。また、反応条件の最適化に並行して触媒作用機構の解析を行い、鍵中間体であるキラルアンモニウムエノラートを経る二つの触媒サイクルの競合を明示し、望ましい触媒サイクルを優先させるための適切な反応条件を確立した。本研究を通して得られた知見は、イオン性求核触媒が秘める潜在能力の一端をうかがわせるものであり、オニウム塩の化学はもとより求核触媒の化学の観点からも興味深い。</p>				
キーワード FA	アンモニウムベタイン	光学活性求核触媒	転位反応	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}	Chiral Ammonium Betaines as an Ionic Nucleophilic Catalyst							
	著者名 ^{GA}	Uraguchi, D.; Koshimoto, K.; Miyake, S.; Ooi, T.	雑誌名 ^{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.					
	ページ ^{GF}	5567~5569	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	49
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
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}

Chiral ammonium betaine had been a previously unexplored structural motif in asymmetric catalysis despite its inherent potential as a bifunctional onium salt catalyst. We already casted a light on its capability to function as a chiral organic base catalyst by the development of chiral quaternary ammonium aryloxides having a binaphthyl backbone and their applications to the catalytic, highly enantioselective direct Mannich-type reactions. During the course of this study, we explored a new function of the ammonium betaine as an unprecedented chiral ionic nucleophilic catalyst. In fact, a highly enantioselective intramolecular rearrangement of *O*-acyl azlactones was efficiently catalyzed by the newly designed ammonium betaine. The present catalysis was superior to existed, enantioselective nucleophilic catalyses with nonionic molecules such as azoles in terms of substrate generality and enantioselectivity. This study clearly demonstrates the significant potential of the ionic nucleophilic catalysts and thus points a way for the new direction of not only asymmetric ammonium salt catalyses but also nucleophilic catalyses.