

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		天然アミノ酸から誘導した配位子だけを利用した両エナンチオマーの触媒的合成法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Ligand design from natural amino acid for dual enantioselective control			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓) サカグチ	名) サトシ	研究期間 B	2010～ 2012年
	漢字 CB	坂口	聡	報告年度 YR	2012年
	ローマ字 CZ	SAKAGUCHI	SATOSHI	研究機関名	関西大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		関西大学化学生命工学部化学・物質工学科・准教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)					
<p>天然型アミノ酸から誘導したキラル配位子だけを利用して、Cu 触媒によるエナンチオ選択的共役付加反応において、両鏡像体生成物のそれぞれを立体選択的につくり分ける手法を確立することを目的として研究を行った。その方法として、(i) 配位子のデザインおよび配位子前駆体化合物群の調製、(ii) 不斉触媒反応における配位子のスクリーニングおよび反応条件の最適化について検討した。</p> <p>その結果、一連のヒドロキシアミド官能基化されたアゾリウム塩(以下HAAと略記)ならびにエステルアミド官能基化されたアゾリウム塩(以下EAAと略記)が、それぞれα-アミノ酸誘導体であるβ-アミノアルコールおよびα-アミノエステルから効率良く合成できるルートを確立した。これらの化合物は、キラル配位子前駆体となる。</p> <p>また、触媒反応として Cu 触媒による環状エノンのジアルキル亜鉛を用いた共役付加反応について検討したところ、HAAをキラル配位子として共存させた場合は、Si 面選択的な 1,4-付加反応が進行した一方、EAAを用いることにより Re 面選択的な反応が生じた。このことから、2種類のキラルなアゾリウム塩の選択により、立体選択性の反転した共役付加体をそれぞれ良好なエナンチオ選択性で合成できる手法を確立した。</p> <p>さらに、HAAを用いる不斉共役付加反応において、共存させる Cu 触媒前駆体を適当に選択することによっても、天然のアミノ酸誘導体から誘導した同じ配位子の使用にもかかわらず、立体選択性の反転した共役付加生成物がそれぞれ合成できることを見出した。このような非天然型のアミノ酸に頼ることなく同一配位子の使用で、単に Cu 触媒前駆体を変えるだけで 1,4-付加反応において立体選択性が逆転するという現象はこれまで知られていなかった。</p> <p>ここで開発された触媒系は、両エナンチオマーの簡便な合成法となり、有機合成上有用な手法になると思われる。</p>					
キーワード FA	不斉触媒反応	Cu 触媒共役付加反応	キラル配位子	立体選択性の反転	

(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}	Iridium complex bearing a chiral hydroxy-amide functionalized N-heterocyclic carbene: a catalyst precursor for asymmetric transfer hydrogenation							
	著者名 ^{GA}	S. Sakaguchi 他	雑誌名 ^{GC}	Tetrahedron Lett.					
	ページ ^{GF}	6788~6791	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	52 巻 50 号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Hydroxy-amide-functionalized Azolium Salts for Cu-catalyzed Asymmetric Conjugate Addition: Stereocontrol Based on Ligand Structure and Copper Precatalyst							
	著者名 ^{GA}	S. Sakaguchi 他	雑誌名 ^{GC}	J. Org. Chem.					
	ページ ^{GF}	4079~4086	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	77 巻 8 号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Ligand design for dual enantioselective control in Cu-catalyzed asymmetric conjugate addition of R_2Zn to cyclic enone							
	著者名 ^{GA}	S. Sakaguchi 他	雑誌名 ^{GC}	Tetrahedron					
	ページ ^{GF}	3512~3518	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	68 巻 17 号
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

New chiral ligands derived from a natural amino acid derivatives have been designed and synthesized. The facile synthetic route to hydroxy-amide functionalized azolium compounds (HAA) from enantiopure beta-amino alcohols was established. By using HAA, the high enantioselective Cu-catalyzed asymmetric conjugate addition reaction was successfully achieved. For example, the reaction of cyclic enone with dialkylzinc in the presence of catalytic amounts of $Cu(OTf)_2$ and HAA produced (S)-1,4-adduct with excellent enantioselectivity. On the other hand, it was discovered from a screening test of copper species that the reversal of enantioselectivity was realized by allowing cyclic enone to react with dialkylzinc in the presence of $Cu(acac)_2$ combined with the same ligand precursor (HAA) to afford (R)-1,4-adduct as a major product. Additionally, ester-amide functionalized azolium compounds (EAA) were synthesized from alpha-amino esters. It was found that the facial selectivities of the copper-catalyzed 1,4-addition of dialkylzinc to cyclic enones using EAA were reversed in comparison to the reaction using HAA. In this manner, the dual enantioselective control was also achieved by controlling the structure of chiral ligands.