

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		異種酸性官能基複合型キラル分子性触媒による触媒的不斉連続反応の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Catalytic Asymmetric Sequential Reaction by Chiral Molecular Catalyst Combined with Different Acidic Sites			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)モミヤマ	名)ノリエ	研究期間 B	2016～ 2018年
	漢字 CB	楳山	儀恵	報告年度 YR	2018年
	ローマ字 CZ	MOMIYAMA	Norie	研究機関名	自然科学研究機構 分子科学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		自然科学研究機構 分子科学研究所・准教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)					
<p>私たち生命を特徴づける性質のひとつがキラリティーである。キラル分子の重要性は、化学にとどまらず、薬学、医学、物理、生物と多方面に及ぶ。特に、光学的に純粋なキラル有機分子を効率的に供給する方法論の開発は、科学全体の発展のために必要不可欠な最重要課題である。応募者は、キラル分子の供給に向けて、プロトンデザインし、反応基質の活性化に活用するキラルプレステッド酸触媒の開発研究を推進してきた。</p> <p>本研究では、応募者が提案してきた触媒デザインコンセプトである酸性官能基間の水素結合を活用する戦略を「異種」の酸性官能基としてホスフィン酸やスルホン酸へと拡張し、従来のキラルプレステッド酸触媒では達成し得なかった高効率・高立体選択的な連続反応の開発を目的として、検討を行った。</p> <p>検討は、以下の課題に準じて実施し、期待通りの成果を得ることができた。</p> <p>課題(1) 異種酸性官能基複合型キラルプレステッド酸触媒の合成と構造決定 異なる2つの酸性官能基をホスフィン酸あるいはスルホン酸と環状リン酸として、市販で容易に入手可能な光学活性ピナフトールから、異種酸性官能基複合型キラルプレステッド酸を合成した。NMRにより、合成したキラル分子の構造が目的とするキラルプレステッド酸であることを確かめた。</p> <p>課題(2) 異種酸性官能基複合型キラルプレステッド酸触媒の三次元構造の解明 触媒の三次元構造を確かめるため、課題(1)で得られた結晶について単結晶の作製を試みたが、単結晶を得ることはできなかった。そこで、DFT計算により、触媒分子の構造最適化を実施した。その結果、最安定構造の場合に、予想した酸性官能基間の水素結合を確認することができた。</p> <p>課題(3) 異種酸性官能基複合型キラルプレステッド酸触媒の機能評価 不斉触媒としての機能を評価するため、アセタールとジエン類とのDiels-Alder反応に適用した。その結果、期待通り、連続反応が進行し、中程度の収率ならびに良好なエナンチオ選択性で目的生成物を得ることに成功した。</p>					
キーワード FA	キラルプレステッド酸	触媒的不斉合成	連続反応	プロトン	

(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}								
	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}	
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

Design of chiral molecular catalyst has been one of the most important research areas to realize asymmetric synthesis. Therefore, a great deal of effort has been dedicated to the developments. Chiral Brønsted acid catalysts have become the powerful tools for this purpose; however, it has been limited for applicability and generality. To develop new type of chiral Brønsted acid catalysts, we have focused on the use of proton as activation unit, and have utilized two acidic moieties in the molecular design of catalyst, which had not received much attention until recently.

During our studies, we examined synthesis of chiral Brønsted acid with sulfonic acid-phosphoric acids and applied them for catalytic asymmetric sequential reaction. We successfully synthesized chiral BINOL-derived sulfonic acid-phosphoric acid. Furthermore, we discovered that the developed chiral catalyst is able to promote enantioselective sequential reaction via acetal activation as a key step. Detail studies is ongoing and will be reported in due course.