助成番号 170590	５－２

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		α-ケトエステルの直截的不斉 Mannich 反応を鍵とするアミノ糖類合成法の革新			
研究テーマ（欧文） AZ		Development of Synthetic Method of Amino Sugars Based on Direct Asymmetric Mannich Reaction of α-Keto Esters			
研究代表者	カタカナ CC	姓） サカクラ	名） アキラ	研究期間 B	2017 ～ 2018 年
	漢字 CB	坂倉	彰	報告年度 YR	2018 年
	ローマ字 CZ	Sakakura	Akira	研究機関名	岡山大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		岡山大学大学院自然科学研究科・教授			

概要 EA （600 字～800 字程度にまとめてください。）

アミノグリコシド系抗生物質や鎖状アルカロイドに基づく創薬化学の研究をさらに進展させるためには、その基本構造であるアミノ基やヒドロキシ基が結合した三連続不斉炭素構造を立体選択的に化学合成する新しい方法を開発する必要がある。本研究では、この課題を解決することを目的として、α-ケトエステルとイミンとの直截的不斉 Mannich 反応の開発を行った。

まず、フェネチル基が結合したα-ケトエステルとノシル基で保護されたイミンとの Mannich 反応をモデル反応として、触媒や反応条件の精査を行なった。その結果、研究代表者らが独自に開発したキラルルイス酸触媒、すなわち、スルホンアミド基が結合したキラルビスオキサゾリン配位子をもつ銅(II)錯体が最も優れた触媒活性を示し、収率 67%、ジアステレオ比 33:1、94% ee で目的とする Mannich 付加体を得ることに成功した。

これらの検討において、イミンの保護基としては、汎用されているカーボネート(Boc や Cbz など)よりもスルホンアミドを用いた方が付加体の収率が良く、特にノシル基を用いた場合に最も優れたジアステレオ選択性とエナンチオ選択性が発現することが明らかとなった。また、触媒の銅(II)イオンの対アニオンとしてトリフラートを用いると、ジアステレオ選択性が飛躍的に向上することも明らかとなった。

これらの研究成果は、論文として Chemical Communications 誌に発表した。また, 日本化学会第 99 春季年会(甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 17 日)にて口頭発表した。

キーワード FA	アミノ糖	α-ケトエステル	Mannich 反応	不斉

（以下は記入しないでください。）

助成財団ｺｰﾄﾞ 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	Catalytic enantioselective Hosomi- Sakurai reaction of α-ketoesters promoted by chiral copper(II) complexes							
	著者名 GA	A. Sakakura, et al	雑誌名 GC	Chemical Communications					
	ページ GF	3923～3926	発行年 GE	2	0	1	9	巻号 GD	55
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					総ﾍﾟｰｼﾞ HE	
図書	著者名 HA								
	書名 HC								
	出版者 HB		発行年 HD					総ﾍﾟｰｼﾞ HE	

欧文概要 EZ

In this study, for the development of synthetic method of amino sugars, we looked into catalytic asymmetric direct Mannich reaction of α-ketoesters with imines. We examined activities of various chiral Lewis acid catalysts in the reaction of an α-ketoester with Ns-protected imine. As a result, a copper(II) complex with bis(oxazoline) ligand bearing 4,4'-sulfonamidomethyl groups showed excellent activity in this reaction, and the desired product was obtained in 67% yield with dr 33:1 and 94% ee.