

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	歪みオレフィン触媒によるカルバニオンの発生と反応の制御		
研究テーマ (英文)	Control of Generation and Reactions of Carbanions Using Strained Olefin Catalysts		
研究期間	2018年 ~ 2021年		研究機関名 京都大学
研究代表者	氏名	(漢字)	浅野 圭佑
		(カタカナ)	アサノ ケイスケ
		(英文)	Keisuke Asano
	所属機関・職名	京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・助教	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字~800字程度にまとめてください。)

炭素-炭素二重結合(オレフィン)の触媒機能開拓に基づき、トランスシクロオクテン(TCO)誘導体を利用した分子触媒の開発について研究を実施した。既に、TCO誘導体がLewis塩基としてハロラクトン化反応の高活性触媒になることを見だし、この触媒がハロニウム種と高い親和性を持つことを見いだしていた(*Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 13863.)。そこで、この性質を利用して有機ハロゲン化物から電離したハロニウム種を光学活性TCOが捕捉することでキラルカウンターカチオンを形成し、高反応性カルバニオンの周辺に常に効果的な不斉環境を構築するカチオン捕捉触媒の開発を目指し、これに関する基礎研究を実施した。これまでにTCO触媒により有機ハロゲン化物の炭素-臭素結合開裂を促進できることを見いだしており、このとき生成するカルバニオンの反応性についてさらに研究を進めている。さらにこの関連で、触媒的不斉反応においてしばしば問題になるバックグラウンド反応を抑制する減速型触媒機能を持つTCO触媒も開発し、新たな研究展開のきっかけを見いだした。

また、TCO誘導体の面不斉を利用した不斉触媒の開発に関する基礎研究も実施した。光学活性トランスシクロオクテン誘導体を利用して、ロジウム触媒による1,4-付加反応に効果的な不斉配位子を開発した(*Eur. J. Org. Chem.* 2020, 7131.)。様々な修飾により90%以上のエナンチオ選択性を達成し、触媒設計におけるトランスシクロオクテン骨格の潜在力と高いデザイン性を実証した。これらの知見を基盤に、キラルカチオン捕捉触媒の開発を目指した研究をさらに継続している。

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	論文課題	<i>trans</i> -Cyclooctenes as Chiral Ligands in Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Additions				
	著者名	Tagui Nagano, Shunsuke Einaru, Kenta Shitamichi, Keisuke Asano,* and Seijiro Matsubara*	雑誌名	European Journal of Organic Chemistry		
	ページ	7131~7133	発行年	2 0 2 0	巻号	-
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100語~200語程度にまとめてください。）

On the basis of catalytic functions of carbon-carbon double bonds (olefins), which we developed, novel molecular catalysts were developed using *trans*-cyclooctene (TCO) derivatives. We previously reported TCOs serve as halolactonization catalysts (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13863.), indicating high affinity of those olefins with halonium species. Using such properties, we investigated the use of TCOs as cation-binding catalysts, which generate carbanions bearing chiral counter cations from organohalides. In this study, we found TCOs cleavage C-Br bonds of organohalides, and further studies are ongoing on the control of reactions of the generated carbanions. In addition, we also found a new aspect of TCOs to inhibit non-catalyzed background reactions, which often disturb catalytic asymmetric reactions.

Furthermore, we investigated the use of planar chirality of TCOs for asymmetric catalysts. Chiral ligands were developed for rhodium-catalyzed 1,4-addition reactions using optically active TCOs (*Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 7131.). Modification of the TCO structure improved the enantioselectivity up to more than 90%, demonstrating high potential and designability of TCO frameworks. These achievements will contribute to our ongoing studies on the development of chiral cation-binding catalysts.

共同研究者	氏名	(漢字)	松本 晃	
		(カタカナ)	マツモト アキラ	
		(英文)	Akira Matsumoto	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・博士後期課程	
	氏名	(漢字)	栗本 洋輔	
		(カタカナ)	クリモト ヨウスケ	
		(英文)	Yosuke Kurimoto	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・修士課程	
	氏名	(漢字)	長野 倫	
		(カタカナ)	ナガノ タグイ	
		(英文)	Tagui Nagano	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・博士後期課程	
	氏名	(漢字)	和田 祐希	
		(カタカナ)	ワダ ユウキ	
		(英文)	Yuuki Wada	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・修士課程	
	氏名	(漢字)	村田 竜一	
		(カタカナ)	ムラタ リュウイチ	
		(英文)	Ryuichi Murata	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・博士後期課程	
	氏名	(漢字)	好崎 遼太郎	
		(カタカナ)	ヨシザキ リョウタロウ	
		(英文)	Ryotaro Yoshizaki	
	所属機関・職名		京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻・修士課程	
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				
氏名	(漢字)			
	(カタカナ)			
	(英文)			
所属機関・職名				