

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	高電子供与性ビスアミジン配位子に基づく高性能ルイス酸触媒の開発		
研究テーマ (英文)	Development of efficient Lewis Acid catalysis based on high electron donative bisamidine ligand		
研究期間	2019年 ~ 2021年		研究機関名 名古屋大学・産業技術総合研究所
研究代表者	氏名	(漢字)	田中慎二
		(カタカナ)	タナカシンジ
		(英文)	TANAKA Shinji
	所属機関・職名	産業技術総合研究所・主任研究員	
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。)

Naph-diPIM-dioxo-*i*Pr 配位子は、ナフタレン環に縮合した二つのイミダゾールをもつ sp²窒素系 2 座配位子である。1) 剛直な平面構造、2) 90 度の配位鈍角、3) 強力な σ 供与性、4) 拡張された π 共役に基づく適度な逆供与受容性を特徴とする。さらに、5) 平面に対して上下に張り出したオキソラン骨格により明確にキラル環境を構築する。この特性により、安定な錯体を形成し触媒の失活を低減できると期待される。強い電子供与性は、トランス効果により生成物や基質の脱離を促進し、触媒の回転を有利とする。これらの特徴は Lewis 酸触媒系に有効であると考え、反応探索を実施した。その結果、対応するジカチオン性亜鉛錯体が、ジエンとベンゾキノンの不斉 Diels-Alder 反応によるキラルシスデカリン骨格構築に有効であることを見出した。反応条件を精査し、本反応には触媒に対して化学量論量の水が不可欠であることを明らかとした。水-亜鉛介在型の反応中間体を提示し、触媒反応における溶媒の含水量への注意を喚起するに至った。同じく亜鉛錯体は、イミノエステルとアクリル酸エステルとの 2+3 双極子付加環化反応による、キラル多置換ピロリジン合成に有効であることを明らかとした。この場合、ジカチオン性ではなく、カルボキシラトが結合したモノカチオン性錯体がより高性能を示す。モノカチオン性とすることで触媒の不均化を抑制するとともに、カルボキシラトが塩基として機能することが高性能の根源である。これら反応において、従来法と比べて 2 桁以上の効率向上に成功し、当該配位子の反応探索における存在意義を確たるものとした。詳細な機構解明研究を通じて、配位子の酸素原子の非共有電子対と、基質の π* 軌道との相互作用がエナンチオ選択性向上に寄与することを示した。不斉反応における非結合性相互作用の重要性を支持する例として注目される。

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	Water, an Essential Element for a Zn ^{II} -Catalyzed Asymmetric Quinone Diels-Alder Reaction: Multi-Selective Construction of Highly Functionalized <i>c/s</i> -Decalins				
	著者名	田中慎二他	雑誌名	Chemistry - An Asian Journal		
	ページ	3283~3290	発行年	2 0 1 9	巻号	14
雑誌	論文課題	Asymmetric Synthesis of Multi-substituted Prolines via a Catalytic 1,3-Dipolar Cycloaddition Using a Monocationic Zn ^{II} OAc Complex of a Chiral Bisamidine Ligand, Naph-diPIM-dioxo-R				
	著者名	田中慎二他	雑誌名	ChemCatChem		
	ページ	5613~5617	発行年	2 0 2 0	巻号	12
雑誌	論文課題	CpRu ^{II} -chiral bisamidine complex catalyzed asymmetric Carroll-type decarboxylative allylation of β -keto allyl esters				
	著者名	田中慎二他	雑誌名	Tetrahedron		
	ページ	130888	発行年	2 0 2 0	巻号	76
雑誌	論文課題	A Monocationic Zn(II) Acetate Complex of a Chiral Bisamidine Dioxolane Ligand, Naph-diPIM-dioxo-R, for the Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition of Tridentate α -Substituted α -Imino Esters and Acrylates to Multi-Substituted Prolines: Importance of an $n-\pi^*$ Interaction for High Enantioselectivity				
	著者名	田中慎二他	雑誌名	Bulletin of Chemical Society of Japan		
	ページ	295~308	発行年	2 0 2 1	巻号	94
雑誌	論文課題	Mechanism of the Asymmetric Dehydrative Allylative Cyclization of Alcohols to Cyclic Ethers Catalyzed by a CpRu Complex of the Chiral Picolinic Acid-Type Ligand, Cl-Naph-PyCOOH: Is a π -Allyl Intermediate Present?				
	著者名	田中慎二他	雑誌名	Bulletin of Chemical Society of Japan		
	ページ	440~450	発行年	2 0 2 1	巻号	94

英文抄録 (100語~200語程度にまとめてください。)

The Naph-diPIM-dioxo-iPr ligand is an sp²-nitrogen bidentate ligand with two imidazoles fused to a naphthalene ring. The characteristics of the ligand were considered effective for the Lewis acid catalyst system. As the result of the investigation, we found that the corresponding dicationic zinc complexes are effective for the construction of chiral *cis*-decalin skeletons by the asymmetric Diels-Alder reaction between diene and benzoquinone. After careful examination of the reaction conditions, it was found that a stoichiometric amount of water was essential for the catalysis. Water-zinc-mediated reaction intermediates were proposed, leading to attention to the water content of the solvent in the catalytic reaction. Similarly, zinc complexes were found to be effective in the synthesis of chiral multi-substituted pyrrolidines via 2+3 dipolar cycloaddition of imino esters with acrylic esters. In this case, monocationic complexes with carboxylato show higher performance, rather than dicationic complexes. The monocationic nature prevents disproportionation of the catalyst and the carboxylato functions as a base, which is the origin of the high performance. In both of these reactions, catalytic performance is two-order higher than conventional methods. The lone pair of the dioxolane oxygen atom interacts with the π^* orbital of the unsaturated bond, resulting that enantioselectivity is enhanced, which demonstrates the importance of nonbonding interactions in asymmetric reactions.

共同研究者	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			
	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				
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				
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				