

研究成果報告書

研究テーマ (和文) AB		ファインケミカル合成を目指した高機能性活性化基と不斉触媒の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of highly functional activating group and chiral catalysts for the fine chemistry.			
研究氏 代 表 者	カカナ CC	姓)ナカムラ	名)シュウイチ	研究期間 B	2018 ~ 2019 年
	漢字 CB	中村	修一	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Nakamura	Shuichi	研究機関名	名古屋工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋工業大学・教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>近年のファインケミカル製造において光学活性有機化合物の果たす役割は増大しており、その効率的な不斉合成技術の確立が重要となっている。本研究では、我々が独自に開発してきた不斉触媒のさらなる高機能化と高機能性活性化基の開発研究を相乗的に行うことで、これまで達成されていない不斉合成反応を、高収率・高選択的に進行させる合成技術の開発を目指した。その結果、新規に設計した活性化基を導入した不斉触媒を調製することに成功した。本触媒を用いることで、これまでに達成が困難であったα-アミノマロン酸モノエステルのケトン類への脱炭酸型不斉アルドール反応、ケトン由来イミンへの脱炭酸型 Mannich 反応、さらには、マロノニトリル類の直鎖型ケトン由来イミンへの直接的 Mannich 反応の開発に世界で初めて成功した。さらには、ケトン由来イミンへの直鎖型ビニルケテンアセタールを用いるビニロガス Mannich 反応の開発にも世界で初めて成功し、構築困難な四置換不斉炭素の普遍的構築法の開発に成功した。本触媒は、非常に高活性な触媒であることが明らかとなり、通常の反応の 10,000 倍以上の活性化に成功するとともに、容易に回収再利用ができることが明らかとなり、大量スケールでの合成にも成功した。また、開発した触媒を用い、環境に優しい合成手法として、水溶媒中での不斉合成反応の検討を行ったところ、水中で金属インジウムとプロパルギルプロミドを用いることで、ケトン類へのプロパルギル化反応が高エナンチオ選択的に進行することも明らかとなった。さらに、今回合成した化合物群は、医農薬品合成において有用な化合物へと変換も行うことが可能であった。</p>					
キーワード FA	不斉合成	触媒	ファインケミカル	医農薬品	

(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}	Enantioselective Vinylogous Mannich Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Ketimines Using Chiral Bis(imidazoline)-Cu(II) Catalysts							
	著者名 ^{GA}	Shuichi Nakamura	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	未決定～	発行年 ^{GE}	2	0	2	0	巻号 ^{GD}	未決定
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}

The optically active organic compounds in the production of fine chemicals play an important role, and it is important to establish efficient asymmetric synthesis techniques. We hoped to enhance the functionality of asymmetric catalysts having novel functional groups in a synergistic manner. As a result, we succeeded to prepare a newly designed asymmetric catalyst having novel functional groups. By using this catalyst, decarboxylation type asymmetric aldol reaction of α -aminomalonic acid monoester to ketones, decarboxylation type Mannich reaction to ketone-derived imine. Furthermore, we have succeeded to developed direct Mannich reaction of malononitriles to imines derived from ketones. Furthermore, we succeeded a vinylogous Mannich reaction using acyclic vinyl ketene acetals to a ketone-derived imine. This catalyst proved to be a very active catalyst, over 10,000 times more than normal reaction, and it was found that it could be easily recovered and reused. In addition, we conducted an asymmetric reaction in water using our catalysts as an environmentally friendly synthetic process. Enantioselective propargylation reaction to ketones was performed. Furthermore, the obtained compounds could be converted into pharmaceutical and agricultural compounds.