

自己評価報告書

平成23年 4月23日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20245021

研究課題名（和文） 基質認識型有機分子触媒による次世代分子変換反応の開発

研究課題名（英文） Advanced Molecular Transformations by Organocatalysts Based on Molecular Recognition

研究代表者 寺田 眞浩 (TERADA MASAHIRO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50217428

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒、分子変換、不斉合成、環境調和、水素結合、分子認識、リン酸、不斉触媒

1. 研究計画の概要

機能性を高めた新規触媒の設計開発は環境負荷の軽減を目的とした有機変換反応の高効率化と高選択性を実現する上で、益々重要となってきている。Bronsted 酸ならびに塩基は有機変換反応において古くから汎用されてきた触媒であるが、この最もポピュラーな触媒に不斉認識や分子認識などの基質認識能を付与することができれば、酸/塩基触媒反応における革新的なアプローチが期待される。また、触媒分子そのものを化学的に安定な共有結合で構築でき、本来的に酸あるいは塩基触媒であることから、回収再利用系の構築も容易である。加えて穏和な反応条件の確立、効率的かつ選択的な有機変換反応の開拓など、環境への負荷軽減を図る新規触媒反応系の開拓は火急の要件である。本研究はこうした時代要請に応えうる基質認識型 Bronsted 酸ならびに塩基触媒の設計開発を目的とする。

2. 研究の進捗状況

(1) 基質認識型 Bronsted 酸触媒の従来研究ではイミンの活性化が主に検討されてきた。本研究では、活性化の対象となる官能基の拡充を目指し、電子豊富多重結合であるエンカルバマートやビニルエーテルの活性化を実現し、基質適用範囲の拡充に成功している。さらに、当初計画には含まれていなかったヘミアミナルエーテルの活性化を達成し、これまで不斉触媒化が全く検討されてこなかったアザ Petasis-Ferrier 転位反応の不斉触媒化に成功した。この転位反応では、従来合成が困難であったβ位に脂肪族置換基を有するβ-アミノアルデヒドを高い立体選択性で不斉合成することができ、極めて有用な反応である。

(2) 基質認識型 Bronsted 塩基触媒の開発研究においてもこれまでの研究では適用可能な反応系が限られていたが、ビニロガスアルドール反応ならびにビニロガス Michael 付加反応など、これまで検討例が無かった、もしくは限られていた触媒反応系への展開に成功した。特にフラノン誘導体をプロ求核剤とするビニロガスアルドール反応はこれまで不斉触媒化が達成されていなかった反応系であり、得られる生成物も光学活性ブテノリドであり、合成素子としての利用価値も極めて高い。また、現在、新たなキラル塩基触媒の開発にも取り組んでおり、この開発によりさらに大きな研究成果が挙げられるものと期待している。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

基質認識型 Bronsted 酸ならびに塩基触媒とともに、計画していた官能基の活性化に成功するとともに、計画外の官能基に関してもその活性化を実現し、新たな触媒系の開拓に成功している。従って、これまでの研究で当初計画した達成目標を上回る成果を挙げており、かなりの進展を遂げている。

4. 今後の研究の推進方策

今後も本研究計画の最大目標である活性化される官能基の拡充を基軸とする触媒反応系の開拓を目指して検討する。これまでの研究により、基質認識型 Bronsted 酸ならびに塩基触媒ともに多くの知見を得ている。これら研究過程で見出した知見を生かし、触媒反応系をさらに拡充したい。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 18 件)

- ① Hitoshi Ube, Naoki Shimada, Masahiro Terada, Asymmetric Direct Vinylogous Aldol Reaction of Furanone Derivatives Catalyzed by an Axially Chiral Guanidine, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1858-1861 (査読有) .
- ② Masahiro Terada, Kyoko Machioka, Keiichi Sorimachi, Activation of Hemiaminal Ethers by Chiral Brønsted Acid for Facile Access to Enantioselective Two-Carbon Homologation Using Enecarbamates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2553-2556 (査読有) .
- ③ Masahiro Terada, Yasunori. Toda, Double Bond Isomerization/Enantioselective Aza-Petasis-Ferrier Rearrangement Sequence as an Efficient Entry to *Anti*- and Enantioenriched β -Amino Aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6354-6355 (査読有) .
- ④ Masahiro Terada, Hiroyasu Tanaka, Keiichi Sorimachi, Enantioselective Direct Aldol-Type Reaction of Azlactone via Protonation of Vinylether by Chiral Brønsted Acid Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3430-3431 (査読有) .
- ⑤ Keiichi Sorimachi, Masahiro Terada, Relay Catalysis by Metal-complex/Brønsted Acid Binary System for Tandem Isomerization/Carbon-Carbon Bond Forming Sequence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14452-14453 (査読有) .

〔学会発表〕 (計 55 件)

- ① Masahiro Terada, Chiral Phosphoric Acids as Versatile Catalysts for Enantioselective Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, International Symposium of Organocatalysts in Mülheim 2010, 2010 年 7 月 15 日, Germany, Mülheim an der Ruhr.
- ② Masahiro Terada, Binaphthol-derived Phosphoric Acid as a Versatile Catalyst for Enantioselective Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, Catalysis and Fine Chemicals 2009, 2009 年 12 月 14 日, Seoul, Korea.
- ③ Masahiro Terada, Enantioselective Direct Aldol-Type Reaction of Azlactone via Protonation of Vinyl Ethers by a Chiral Brønsted Acid Catalyst, IKCOC11, 2009 年 11 月 11 日, 京都.
- ④ Masahiro Terada, Chiral Brønsted Acid/Base as Versatile Catalysts for Enantioselective Transformations, Symposium on Optically Active Compounds, 2008 年 11 月 14 日, 東京.
- ⑤ 寺田眞浩, キラルブレンステッド酸によ

る不斉触媒反応：力量ある有機触媒を目標して、第 30 回 有機化学コロキウム, 2008 年 10 月 11 日, 八戸.

〔図書〕 (計 4 件)

- ① 寺田眞浩, 触媒調整ハンドブック第 4 編 均一系触媒, 監修 岩本正和, 13 章 有機触媒, (株)エヌ・ディー・エス, **2011**, 印刷中.
- ② Masahiro Terada, Enantioselective Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Catalyzed by Chiral Phosphoric Acid Catalysts, M. Terada, *Curr. Org. Chem.* Bentham Science Publishers, **2011**, in press.
- ③ Masahiro Terada, Norie Momiyama, Chiral Amine Synthesis, Methods, Developments and Applications, T. C. Nugent Ed.: 3 章 Enantioselective Synthesis of Amines by Chiral Brønsted Acid Catalysts - 分担, Wiley-VCH, **2010**, 75-129.
- ④ 寺田眞浩, 進化を続ける有機触媒～日本の最先端と世界の動向～ 監修 丸岡啓二: 9 章 キラルブレンステッド酸触媒 - どこまで使いこなせるようになるか - 分担, 化学同人, **2009**, 105-117.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ビスーリン酸化合物及びそれを用いる不斉反応

発明者: 寺田眞浩, 榎山儀恵, 今野徹

権利者: 東北大学

種類: 出願特許

番号: PCT/JP2011/55296

取得年月日: 平成 23 年 3 月 8 日

国内外の別: 国内ならびに国外への出願

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.orgreact.sakura.ne.jp/publications/index.html>