酒石酸エステルジアルコキシドを不斉源として活用する触媒的不斉合成反応の開発

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2022-04-22
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: Ukaji, Yutaka
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00065920

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.

酒石酸エステルジアルコキシドを不斉源として活用する触媒的不斉合成反応の開発

Research Project

All

Project/Area Number

07740493

Research Category

Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists (A)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Field

Organic chemistry

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

宇梶 裕 金沢大学, 理学部, 助教授 (80193853)

Project Period (FY)

1995

Project Status

Completed (Fiscal Year 1995)

Budget Amount *help

¥1,000,000 (Direct Cost: ¥1,000,000)
Fiscal Year 1995: ¥1,000,000 (Direct Cost: ¥1,000,000)

Keywords

光学活性 / アリルアルコール / ジエチル亜鉛 / 酒石酸エステル / 2-イソオキサゾリン / ニトリルオキシド / ニトロン

Research Abstract

光学活性な生理活性物質の合成、構造活性相関の探求、更に新規医薬品や農薬の創製のためには、任意の立体化学を有する光学活性化合物の合成法の確立が必要不可欠である。本研究では両鏡像体共に安価に入手可能な酒石酸エステルに改めて着目し、その金属ジアルコキシドが優れた不斉触媒であることを明らかにし、種々の形式の反応に対応できる触媒的不斉合成反応系の確立を試みた。
これまでの検討の結果、アリルアルコール、ジエチル亜鉛、化学量論量の酒石酸エステル、ジエチル亜鉛、ヒドロキシモイルクロリドを順に作用させると、酒石酸エステ

ル亜鉛ジアルコキシドの亜鉛原子に配位したニトリルオキシドが反応系内で発生し、引き続きアリルアルコールのオレフィン部分へのエナンチオ選択的[2+3]付加環化反応が進行し、対応する光学活性2-イソオキサゾリンが高立体選択的に得られることを見出していた。今回、この反応の中間に生成する酒石酸エステルの亜鉛ジアルコキシドが触媒機能を有することを見い出し、さらに反応溶媒、反応温度、試薬を加える順序、量的関係等についての検討を詳細に行なって反応条件を最適化した結果、ニトリルオキシドの触媒的不斉1,3-双極性付加環化反応を実現することができた。さらにニトリルオキシドに代え、1,3-双極子としてニトロンのアリルアルコールへの不斉付加環化反応に成功し、触媒化の可能性も確認できた。一方、酒石酸エステル金属ジアルコキシドの二つの金属に配位させる反応基質と反応剤の組合わせをマグネシウムと亜鉛に変え、ニトロンと有機金属試薬との組み合わせによる触媒的求核付加反応においても、高い不斉収率を達成することができた。
以上の様に、本研究では酒石酸エステルジアルコキシドが汎用性の高い不斉触媒であることを示すことができた。

Report (1 results)

1995 Annual Research Report

Research Products (2 results)

All Other

All Publications (2 results)

[Publications] Y.Ukaji: "Asymmetric Addition Reaction of Organozinc Reagents to Nitrones Using a Catalytic Amount of External Chiral Auxiliary" Tetrahedron: Asymmetry. 7. 53-56 (1996)

[Publications] Y.Ukaji: "Asymmetric Bis(alkoxycarbonylation)Reaction of Homoallylic Alcohols Catalyzed by Palladium in the Presence of Cu(I)Triflate Using the Chiral Bioxazoline Ligand" Bull. Chem. Soc. Jpn.69(印刷中). (1996)

URL: https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-07740493/

Published: 1995-03-31 Modified: 2016-04-21