

研究テーマ (和文) AB		不斉自己触媒を用いた高感度不斉認識反応と同位体置換による不斉誘導現象の実現			
研究テーマ (欧文) AZ		Highly Sensitive Chiral Discrimination and Asymmetric Induction Arising from Chiral Isotopomers by Asymmetric Autocatalysis			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓)カワサキ	名)ツネオミ	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	川崎	常臣	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Kawasaki	Tsuneomi	研究機関名	東京理科大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京理科大学・講師			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>ヘテロ元素を含まない炭素同位体置換キラル化合物として 1-([¹³C₆]フェニル)-1-フェニルエタンを設計し、炭素同位体不斉を有する炭化水素による不斉誘起現象の解明研究を行った。光学活性スチレンオキシドに対するアリール銅試薬の付加反応を行い、生じた水酸基を還元的に除去することにより本化合物の不斉合成を行った。得られた 1-([¹³C₆]フェニル)-1-フェニルエタンのエナンチオマーをそれぞれを不斉開始剤とする不斉自己触媒反応を行ったところ、(S)-ジフェニルエタン存在下での不斉自己触媒反応により(R)-アルカノールが得られ、(R)-ジフェニルエタンを用いた場合には(S)-アルカノールがそれぞれ高収率かつ高エナンチオ選択的に得られることを明らかにした。すなわち、不斉自己触媒反応による不斉増幅と組み合わせることにより、炭素同位体不斉を有する炭化水素が誘起するエナンチオ選択的不斉合成反応を初めて実現した。</p> <p>次に、酸素同位体(18O)置換によるキラリティーを不斉認識可能であるか明らかにする目的で研究を行った。酸素同位体置換キラル化合物として[1-¹⁸O]-ヒドロベンゾインを想定した。光学活性スチルベンオキシドに H₂¹⁸O を作用することにより、エポキシド開環反応を行い、酸素同位体不斉を有する [1-¹⁸O]-ヒドロベンゾインを合成した。両エナンチオマーを不斉開始剤とする不斉自己触媒反応を行ったところ、酸素同位体不斉を有するヒドロベンゾインの絶対配置に相関した絶対配置を有するアルカノールが、高収率かつ高エナンチオ選択的に得られてきた。本結果は、不斉自己触媒反応が酸素同位体により生じる酸素同位体不斉の認識に有効であることを示すものである。</p> <p>さらに、炭素同位体不斉を有するアミノ酸や、酸素同位体グリセリンの不斉合成を行った。また、アキラル化合物が形成する結晶のキラリティー認識を目的として核酸塩基アデニンが形成するキラル結晶の作成を行った。今後、不斉自己触媒反応による不斉認識実験を展開する。</p>					
キーワード FA	不斉自己触媒反応	不斉認識	同位体不斉	不斉増幅	

(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}	Asymmetric Autocatalysis Triggered by Chiral Isotopomer Arising from Oxygen Isotope (¹⁸ O/ ¹⁶ O) Substitution							
	著者名 ^{GA}	Tsuneomi Kawasaki, Yasushi Okano, Etsuharu Suzuki, Shizuka Takano, Shotaro Oji, Kenso Soai	雑誌名 ^{GC}	Angewandte Chemie International Edition					
	ページ ^{GF}	8131~8133	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	50
雑誌	論文標題 ^{GB}	Asymmetric Induction Arising from Enantiomerically Enriched Carbon-13 Isotopomers and Highly Sensitive Chiral Discrimination by Asymmetric Autocatalysis.							
	著者名 ^{GA}	Tsuneomi Kawasaki, Kenso Soai	雑誌名 ^{GC}	Bulletin of the Chemical Society of Japan					
	ページ ^{GF}	879~892	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	84
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

Carbon-isotope chirality generated only by the substitution of carbon-13/carbon-12 can be amplified to enantioenriched 5-pyrimidyl alkanol by asymmetric autocatalysis, in which an extremely low enantiomeric excess can automultiply during the consecutive reactions to >99.5% ee. Chiral carbon-isotopomers can act as a chiral trigger in the reaction between pyrimidine-5-carbaldehyde and diisopropylzinc to induce a small enantioselectivity in the resulting asymmetric autocatalyst, whose enantiomeric excess can be enhanced significantly by the subsequent asymmetric autocatalysis. Asymmetric autocatalysis has the enormous power to recognize the isotope chirality arising from the small difference between carbon (¹³C/¹²C) isotopes.

Chiral oxygen isotopomers of [¹⁸O](*R*)- and [¹⁸O](*S*)-hydrobenzoin acted as chiral triggers to induce the enantioselective addition of *i*-Pr₂Zn to pyrimidine-5-carbaldehyde. An extremely small chiral influence arising from the presence of the oxygen isotope (¹⁸O) is amplified through asymmetric autocatalysis to enantioenrich the 5-pyrimidyl alkanol product. The enantiomers of hydrobenzoin were synthesized from chiral *trans*-stilbene oxide, which was obtained by resolution of its racemate by HPLC methods using a chiral stationary phase. The enantiomers of oxide had ee values greater than 99.5% and were submitted to the epoxide-opening reaction using [¹⁸O]H₂O under basic reaction conditions. In addition, carbon isotope substituted chiral amino acids and oxygen isotopically chiral glycerol could be asymmetrically synthesized.