

## 加アルコール分解によるリンキラル化合物の速度論的光学分割

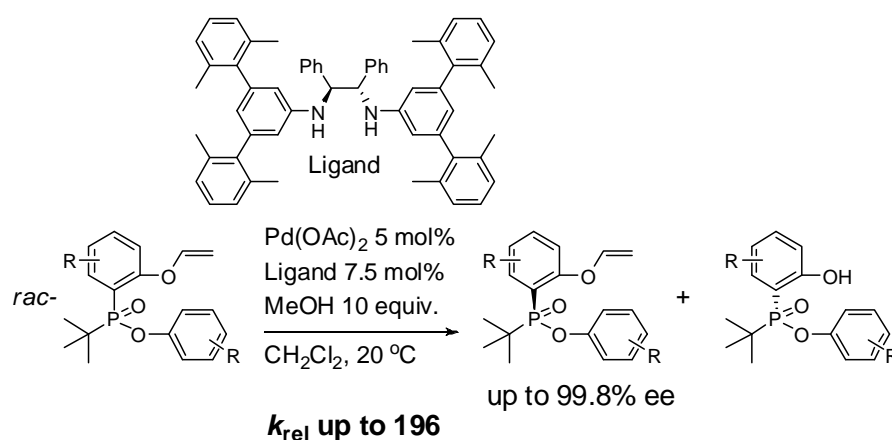
### Kinetic Resolution of P-Chirogenic Compounds via Catalytic Alcoholysis of Vinyl Ethers

伊藤 寿、山本 英治、正岡 重行、酒井 健、徳永 信（九大院理）

リン原子上に不斉点を有する化合物には、除草剤や殺虫剤、抗ガン剤など生理活性を持つ化合物が数多く存在する。また、不斉水素化など立体選択的な反応における触媒の配位子として用いられ、その有用性が報告されている。これらのことから、リンキラル化合物は有機化学だけでなく、農学、薬学においても重要な化合物である。そのため、リン原子上に不斉を導入する方法について数多くの研究が行われてきた。しかし、キラルなアルコールを用い再結晶によって光学分割する方法や、キラル源としてスパルテインを当量用いる方法が多く、触媒的に合成を行った例は数えるほどしかない。また触媒的な合成法においても選択性や基質一般性に未だ課題を残している。

また、当研究室ではこれまでに Pd-ジアミン系触媒を用いたビニルエーテルの加アルコール分解反応による、軸不斉化合物の速度論的光学分割を報告している<sup>1), 2)</sup>。この反応において、高い選択性を得るためには、基質の 2 位にアシル基やホスホリル基、スルホニル基と言った配位性官能基を有し、触媒が基質に対し二座で配位することが重要であると考えられている。

今回、リン原子上に不斉中心を持ちビニロキシフェニル基を有するリン化合物に対し、これまでに開発された反応のメカニズムを応用し検討を行った。その結果、Pd-ジアミン系触媒を用いて加アルコール分解を行い、最高  $k_{rel} = 196$  等の良好な選択性を得た<sup>3)</sup>。



#### <参考文献>

- 1) Tokunaga, M.; Kiyosu, J.; Obora, Y.; Tsuji, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4481.
- 2) Sakuma, T.; Yamamoto, E.; Aoyama, H.; Obora, Y.; Tsuji, Y.; Tokunaga, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1593.
- 3) Itoh, H.; Yamamoto, E.; Masaoka, S.; Sakai, K.; Tokunaga, M. *Adv. Synth. Cat.*, **2009**, *351*, 1796.

#### 発表者紹介

氏名 伊藤 寿 (いとう ひさし)  
所属 九州大学 大学院 理学府  
化学専攻  
学年 D1  
研究室 触媒有機化学 徳永研究室  
E-mail sc208094@s.kyushu-u.ac.jp

