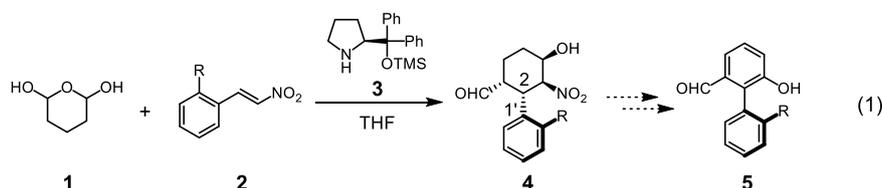




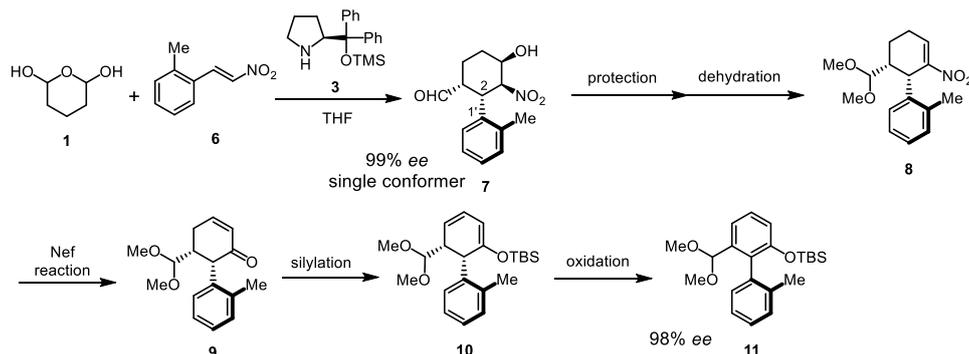
有機触媒を用いた軸不斉化合物の新規合成法 A new synthetic method for axially chiral compounds via an organocatalyst

滝川彬¹、越野晴太郎¹、石田圭一¹、谷口透²、門出健次²、権根相¹、林雄二郎¹
(¹ 東北大院理、² 北大院先端生命)

【序】光学活性な軸不斉化合物は不斉触媒・配位子として有用であるだけでなく、生物活性を有するものもあり、その合成法の開発は有機化学上重要な課題である。一方、当研究室は独自に開発した有機触媒 **3** を用いた反応開発を精力的に行っており、2007 年には触媒 **3** 存在下、グルタルアルデヒド水和体(**1**)とニトリアルケンとの不斉ドミノ Michael / Henry 反応が高立体選択的に進行することを報告している¹。今回、芳香環の *o*-位に置換基を有するニトリアルケン **2** を用いた場合に得られる化合物 **4** に着目した (式 1)。この化合物が C₂-C₁ 単結合に関して単一の配座で存在し、その配座を保ったまま中心不斉を取り除くことができれば、光学活性な軸不斉化合物 **5** を合成できると考えた。



【結果】芳香環の *o*-位にメチル基を有するニトリアルケン **6** を出発原料として、触媒 **3** 存在下ドミノ Michael / Henry 反応を行い、化合物 **7** を高立体選択的に得た。また、差 NOE スペクトルによる解析から、化合物 **7** の C₂-C₁ 単結合は単一の配座で存在していることを明らかとした。続いて、ホルミル基の保護、脱水反応を経て化合物 **8** を合成した。その後、Nef 反応によりシクロヘキセノン **9** へと変換し、続くシリル化によりシリルエノールエーテル **10** を合成した。最後に酸化反応を行い、ビフェニル型軸不斉化合物 **11** を高い光学純度で合成することに成功した。また、**7** から **11** までは、2 ポットで変換可能である。ポスター発表では、反応の一般性についても述べる。



<参考文献>

1) Y. Hayashi, T. Okano, S. Aratake, D. Hazelard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4922.

発表者紹介

氏名 滝川彬 (たきかわあきら)
所属 東北大学理学研究科化学専攻
学年 修士 2 年
研究室 有機分析化学研究室

