



## 擬 C<sub>2</sub> 対称型キラルビナフチルモノカルボン酸の創製と 不斉 C–H 官能基化反応への応用

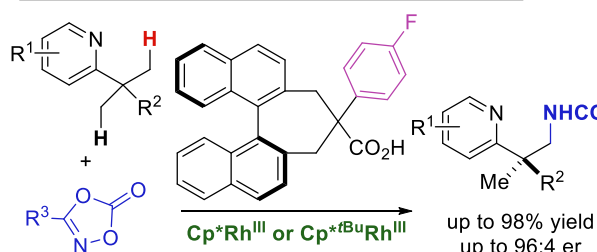
### Development of Pseudo-C<sub>2</sub>-symmetric Chiral Binaphthyl Monocarboxylic Acids and Application for Enantioselective C–H Functionalization

加藤佳美<sup>1</sup>、Luqing Lin<sup>2</sup>、Long-Tao Huang<sup>1</sup>、小島正寛<sup>1</sup>、吉野達彦<sup>1</sup>、松永茂樹<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> 北大院薬、<sup>2</sup>Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology)

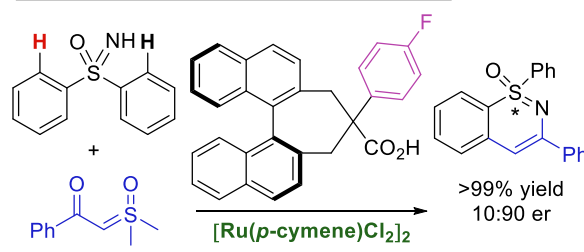
遷移金属触媒を用いた触媒的不斉 C–H 官能基化反応は、ステップ・アトムエコノミーの観点から、キラル化合物の有用な合成手法となることが期待され、近年数多くの報告がなされている<sup>[1]</sup>。特に、Cp\* 9 族遷移金属触媒を用いた不斉 C–H 官能基化反応は、キラル Cp 錯体やキラルカルボン酸を用いることで達成されてきた<sup>[2]</sup>。不斉 C(sp<sup>3</sup>)–H 官能基化は、主にキラルカルボン酸を用いて達成されてきたが、その例は未だ限られており、発展の余地を残している。今回、我々は、不斉 C–H 官能基化反応のさらなる発展を指向し、不斉環境の調節が容易な擬 C<sub>2</sub> 対称型の新規キラルカルボン酸を開発し、不斉 C–H 官能基化反応へと応用した。

BINOL から容易に合成可能な化合物を共通中間体とすることで、誘導体化が容易である、新規キラルビナフチルモノカルボン酸を設計した。本キラルカルボン酸を Cp\*Rh(III)錯体を用いたピリジンを配向基とする不斉 C(sp<sup>3</sup>)–H アミド化反応に適用した結果、最高 94:6 er のエナンチオ選択性で目的とするアミド化体が得られることを見出した。また本キラルカルボン酸は、ピリジン以外の含窒素複素環を配向基とした場合も有効に働くことが明らかとなった<sup>[3]</sup>。さらに、本キラルカルボン酸は、Ru(II)触媒を用いたスルホキシミンのアルキル化反応への適用可能であり、90:10 er の選択性で硫黄上にキラリティーを有するチアジン誘導体を得られることが分かった。

#### C–H Amidation of Pyridine Derivatives with Rh<sup>III</sup>



#### C–H Alkylation of Sulfoximines with Ru<sup>II</sup>



#### <参考文献>

- 1) Newton, C. G.; Wang, S.-G.; Oliveira, C. C.; Cramer, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8908–8976.
- 2) Yoshino, T.; Satake, S.; Matsunaga, S. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7346–7357.
- 3) Kato, Y.; Lin, L.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4271–4277.

#### 発表者紹介

氏名 加藤 佳美  
所属 生命科学院 生命科学専攻生命医薬科学コース  
学年 博士2年  
研究室 薬品製造化学研究室

