



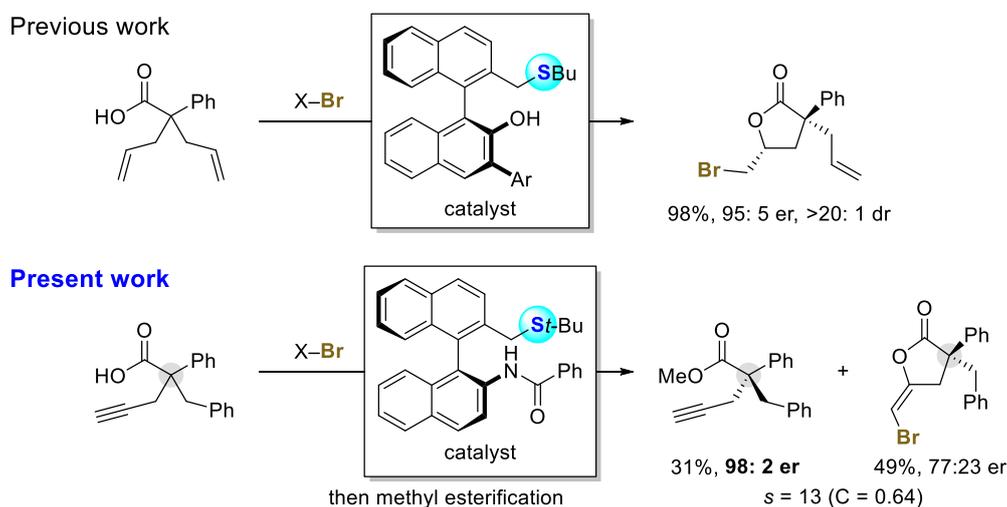
キラル二官能性スルフィド触媒によるプロモラクトン化を介した α 位に不斉四級炭素を有するカルボン酸の速度論的光学分割 Kinetic Resolution of α -Quaternary Carboxylic Acids via Chiral Bifunctional Sulfide-Catalyzed Bromolactonization

奥野 研¹、平木 麻奈¹、Bun Chan²、白川誠司¹
(¹長崎大院水環、²長崎大院工)

光学活性カルボン酸は、医薬品などの構造に見られる重要な化合物である。光学活性カルボン酸を高い光学純度で得るための手法の一つとして、ラセミ体カルボン酸の速度論的光学分割が知られている。これまでに、キラルカルボン酸の速度論的光学分割に効果的な酵素触媒法や人工触媒法がいくつか報告されている。しかし、 α 位に不斉四級炭素を有するカルボン酸の効率的な速度論的光学分割は、未だ困難な課題として残されている。

我々の研究室では、独自に創製したキラル二官能性スルフィド触媒を用いた不斉プロモラクトン化反応の開発を精力的に行っている。その中で最近、独自のキラルスルフィド触媒を用いた α,α -ジアリルカルボン酸の不斉非対称化反応により、 α 位に不斉四級炭素を有するラクトンが高立体選択的に得られることを明らかにした¹。この非対称化では、分子内環化により構築される不斉炭素中心に加え、結合形成には直接関与しない四級炭素上での立体制御も行われている。この結果は、キラルスルフィド触媒がカルボン酸基質に内在する四級炭素上での立体情報を、精密に認識していることを示唆している。ここで得た知見を活用すれば、 α 位に不斉四級炭素を有するカルボン酸の速度論的光学分割が実現できると考え、本研究を実施した。

α 位に不斉四級炭素を有する α -プロパルギルカルボン酸のプロモラクトン化を介した速度論的光学分割を検討した²。種々検討の結果、本反応においては、アミド部位を導入したキラル二官能性スルフィド触媒が効果的であることを明らかにした。本触媒を用いることで、 α 位に不斉四級炭素を有するカルボン酸の効率的な速度論的光学分割が達成できた。



<参考文献>

- Hiraki, M.; Okuno, K.; Nishiyori, R.; Noser, A. A.; Shirakawa, S. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10907–10910.
- Okuno, K.; Hiraki, M.; Chan, B.; Shirakawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 52–58.

発表者紹介

氏名 奥野 研 (おくの けん)
所属 長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科
学年 博士後期課程 1 年
研究室 グリーンケミストリー研究室 (白川研究室)

