

動的結晶化を伴う不斉ベンゾイン縮合反応

(千葉大院工) ○鷲尾 葵・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Asymmetric benzoin condensation reaction involving dynamic crystallization (*Graduate School of Engineering, Chiba University*)○Aoi Washio, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

Absolute asymmetric synthesis has attracted many researchers because it is closely related to the homochirality of biomolecules in nature. Similarly, dynamic crystallization is an attractive research project because it does not require an external chiral source. In this study, we have focused on absolute asymmetric synthesis of benzoin condensation followed by dynamic crystallization (**Figure 1**). In order to perform dynamic crystallization, it is necessary for the target compound to racemize. We investigated the racemization conditions of anisoin. As a result, racemization of anisoin was confirmed under basic conditions. Based on these results, we attempted to synthesize chiral anisoin involving benzoin condensation using achiral vitamin B₁ followed by dynamic crystallization. As a result, we succeeded in the asymmetric synthesis of anisoin in 99% ee. **Keywords** : Benzoin condensation; Dynamic crystallization; Asymmetric amplification; Asymmetric control; Anisoin

化学的不斉源を用いずに光学活性体を合成する絶対不斉合成は、自然界のホモキラリティーの発現と深く関連しており、多くの研究者を魅了してきた。同様に、コングロメレート of 自然分晶を利用した動的結晶化法は、外的不斉源を必要とせず、一方の鏡像異性体のみが得られるため、魅力的な課題である¹⁾。本研究では、ベンゾイン縮合と、動的結晶化を伴うベンゾイン類の絶対不斉合成を試みた (**Figure 1**)。今回、既知のコングロメレートである Anisoin (space group: $P2_12_12_1$) を目的物として選択した。

動的結晶化法を行うための条件として、目的物が母液中でラセミ化する必要がある。そのため、Anisoin のラセミ化条件を調査した。その結果、塩基性条件下にて、Anisoin のラセミ化が確認され、さらにラセミ化速度の塩基性度および溶媒極性依存性が観測された。以上の結果を基に、ベンゾイン縮合と、動的結晶化による不斉 Anisoin 合成を試みた。触媒として天然に存在するアキラルな Vitamin B₁ を使用した。反応を開始して 24 時間後には、Anisoin 結晶が析出し、そのまま動的結晶化を行うことで、99% ee 以上の光学純度の Anisoin 合成に成功した。本研究ではさらに、D または L-valine を添加した Anisoin の不斉制御についても検討を行った。

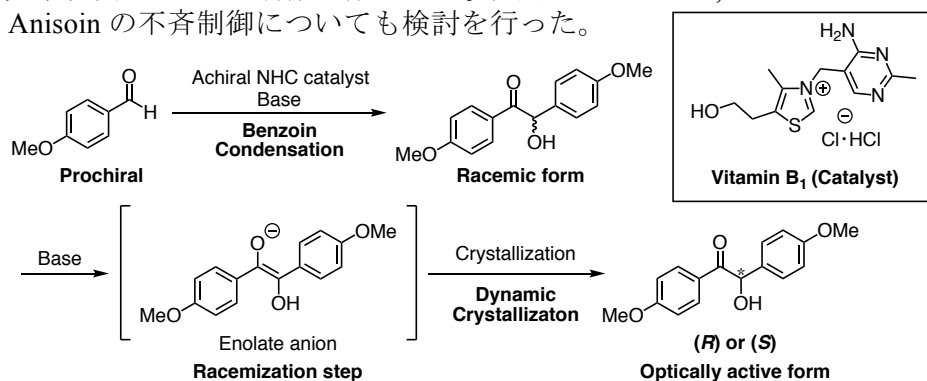


Figure 1. Asymmetric anisoin synthesis involving benzoin condensation followed by dynamic crystallization.

1) M. Sakamoto, Asymmetric Synthesis Involving Dynamic Enantioselective Crystallization, in *Advances in Organic Crystal Chemistry, Comprehensive Reviews 2020*, M. Sakamoto, H. Uekusa eds, Springer, **2020**, 433.