

円偏光によるアミノ酸合成キラル中間体の高エナンチオ選択的合成

(東理大理) ○河野駿・加瀬千寛・久保田直希・川崎常臣

Circularly Polarized Light Induced Asymmetric Amplification of α -aminonitriles in Solid-State (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*)

○Shun Kono, Chihiro Kase, Naoki Kubota, Tsuneomi Kawasaki

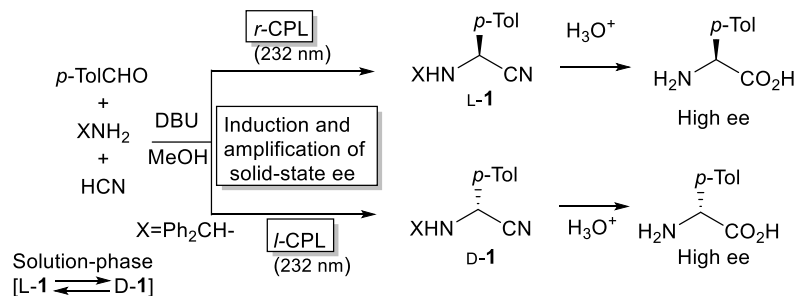
Circularly polarized light (CPL) has long been proposed as one of the origins of biological homochirality. CPL has been linked with organic compounds with high ee by asymmetric autocatalysis.^[1] Meanwhile, we have reported an absolute asymmetric Strecker synthesis arising from the conglomerate formation of α -aminonitriles.^[2]

We here demonstrate a chiral induction of α -aminonitrile by the irradiation of CPL followed by amplification of its solid ee. When *r*-CPL (232 nm) was irradiated to the suspension of *rac*-aminonitrile **1**, in conjunction with amplification of ee, *L*-**1** could be obtained in highly enantioselective manner. On the contrary, the irradiation of *l*-CPL induced the formation and amplification of *D*-**1**.

The effect of the photoirradiation toward the solubility and racemization half-life of **1** would be discussed, which may suggest the chiral induction pathway by the CPL irradiation.

Keywords : Circularly Polarized Light; Asymmetric Amplification; Strecker Synthesis; Aminonitrile; Amino Acid

円偏光(CPL)はキラル物理力であり、ホモキラリティ起源の一つと考えられている。これまでに不斉自己触媒反応によって CPL と高鏡像体過剰率の有機化合物とを直接関連付けた研究が報告された^[1]。一方、我々は α -アミノニトリルのコングロメレート形成に基づく絶対不斉ストレッカー合成を報告した^[2]。本研究では CPL によるアミノニトリルへの不斉誘導とその不斉増幅をおこなった。そのアミノニトリル **1** のラセミ懸濁液に *r*-CPL (232 nm)を照射すると不斉増幅の後に *L*-**1** が、*l*-CPL を照射すると *D*-**1** が、それぞれ高鏡像体過剰率で得られた。それぞれ鏡像体過剰率を低下させることなくアミノ酸に加水分解できるため、CPL の絶対配置に対応した α -アミノ酸のストレッカー合成に成功した。発表ではアミノニトリルの溶解度とラセミ化半減期に対する光照射の効果から、想定される不斉誘導経路についても議論する。



1) Kawasaki T.; Sato M.; Ishiguro S.; Saito T.; Morishita Y.; Sato I.; Nishino H.; Inoue, Y.; Soai K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3274.

2) Aiba, S.; Takamatsu, N.; Sasai, T.; Tokunaga, Y.; Kawasaki, T. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10834.