

強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒を用いた不斉付加反応による非連続不斉炭素中心の構築

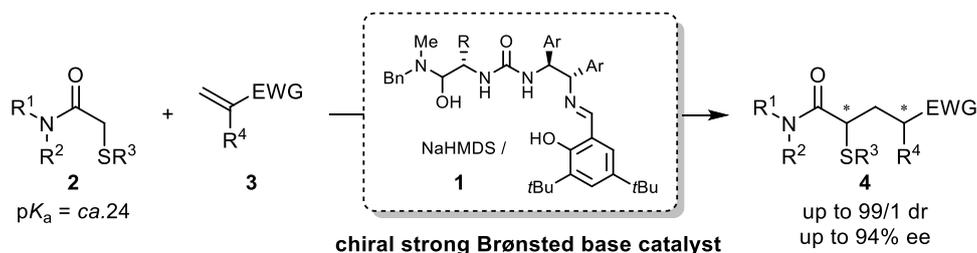
(東北大院理) ○小嶋 理白・近藤 梓・寺田 眞浩

Construction of Nonadjacent Stereogenic Centers through Enantioselective Addition Catalyzed by Chiral Strong Brønsted Base (Graduate School of Science, Tohoku University) ○Rihaku Ojima, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

The enantioselective addition under chiral Brønsted base catalysis is one of the fundamental approaches for the construction of two stereogenic centers in an efficient manner. A vast number of reactions have been developed for the construction of adjacent stereogenic centers. In contrast, however, the reactions involving the construction of nonadjacent stereogenic centers are still limited. In particular, the reactions of less acidic pronucleophiles with a range of electron-deficient alkenes having various α -substituents have not been reported so far. In this context, during the course of our study on the application of a chiral ureate as a chiral strong Brønsted base catalyst, we investigated the enantioselective addition reactions of less acidic pronucleophiles for the construction of nonadjacent stereogenic centers. As a result, the reaction of α -thioacetamides with α -substituted electron-deficient alkenes proceeded in a highly stereoselective manner.

Keywords : Base Catalysis; Enantioselective Reaction; Protonation; Stereogenic Center; Organocatalyst

二つの不斉炭素中心を効率的に構築する方法論の一つとして、キラルブレンステッド塩基触媒を用いた不斉付加反応が挙げられる。この反応によって二つの不斉炭素中心を構築する場合、隣り合う不斉炭素中心を求核剤の求電子剤への付加のプロセスにおいて一挙に構築するのが一般的である。一方、この反応で非連続不斉炭素中心を構築することも可能である。しかしながらこの場合、付加とプロトン化の二段階のプロセスでそれぞれの不斉炭素中心を構築する必要がある。そのため難易度が高く、報告例はいまだ限られている。またこれまでに報告された反応においては、酸性度の高いプロ求核剤しか適用できておらず、求電子剤となる電子不足アルケン上の置換基も限定的であった。そこで今回我々は、プロ求核剤と求電子剤の拡充を目的とし、強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒を用いて、非連続不斉炭素中心の構築を伴う不斉付加反応の開発に取り組んだ。その結果、当研究室で開発したキラルウレート触媒 **1**¹ を用いることで、 α -チオアセトアミド **2** と α 位に種々の置換基を有する電子不足アルケン **3** の不斉付加反応が、高立体選択性で進行することを見いだした。



(1) Kondoh, A.; Ishikawa, S.; Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3724.