

立体選択性を切り替える刺激応答性キラル補助剤の開発

(東理大院) ○宮尾 はるな・神出 啓義・今堀 龍志

Development of stimuli-responsive chiral auxiliary that switches stereoselectivity (Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science)

○Haruna Miyao, Akinori Jinde, Tatsushi Imahori

In recent years, stimuli-responsive catalysts that switch stereoselectivity or site selectivity of the catalysis have attracted attention and have been studied. However, the development is still limited. We envisioned that the reaction stereoselectivity of chiral auxiliary can be reversed by switching the shielding face of the reaction site. Such chiral auxiliaries, **1a-d**, were designed using azobenzene or stilbene core as the stimuli-responsive structural change unit. The shielding face of the reaction site could be switched by the isomerization, we expected. The switchable functions of the chiral auxiliaries were evaluated by applying to addition reaction of Grignard reagent. Distinct reversals of stereoselectivity were observed between the *cis/trans* isomers of each chiral auxiliary. This concept of switching the shielding face of the reaction space would be applicable to development of a chirality-switching catalyst.

Keywords : chiral-auxiliary; azobenzene; stilbene; chirality switching; photo-switching

外部刺激によって機能を切り替える刺激応答性触媒は、高度な化学変換を実現し得るため開発が進められているものの¹⁾、立体選択性や位置選択性を切り替える刺激応答性触媒の開発は限られている²⁾。本研究では、アゾベンゼンやスチルベンの構造変換に伴い反応活性中心の遮蔽面を切り替え、立体選択性を反転させる刺激応答性触媒の開発を目指しており、その原理を実証するために、刺激応答性のキラル補助剤の開発を行った(Fig.1)。キラルジオールを導入することで、*cis-/trans*-異性体間で、反応点の遮蔽環境が反転するキラル補助剤**1a-d**を設計した。合成したキラル補助剤をGrignard試薬の付加反応に適用したところ、**1a**と**1c**の*cis-/trans*-異性体間で立体選択性の明確な逆転が観察された(Fig.2)。以上の結果より、改善の余地を残すものの、遮蔽環境を反転可能な反応空間として機能し得ることが確認された。現在、溶媒や濃度など反応条件検討を行うことで更なる立体選択性の向上を目指している。また、キラル補助部位は取り外し可能で立体化学が保持されることを確認している。

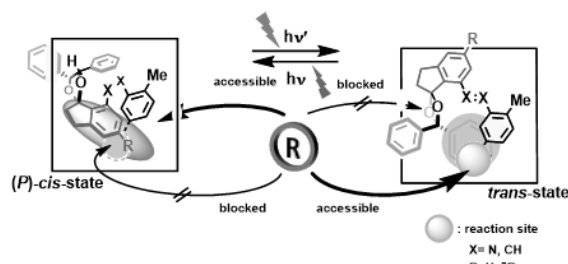
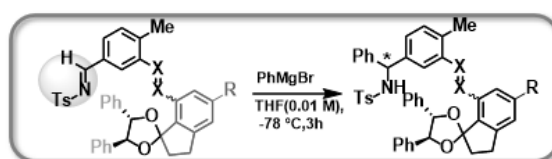


Figure 1. Stimuli-responsive chiral auxiliary switching shielding face of the reaction space



Chiral auxiliary	X	R	de with <i>trans</i> -isomer	de with <i>cis</i> -isomer	Δ de
1a	N	H	48%de	-62%de ^{a)}	110%de
1b^{b)}	CH	H	62%de	-12%de	74%de
1c	N	ⁿ Bu	66%de	-53%de ^{a)}	119%de
1d	CH	ⁿ Bu	72%de	racemic	72%de

a) extrapolated value, b) concentration: 0.02M

Figure 2. Evaluation of chiral auxiliary **1a-d**

1) T. Imahori, S. Kurihara, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1524-1531

2) J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, 331, 1429-1432