

新規キラル 2,2'-ビピリジンの開発と有機反応への応用

(東大院理) 久田智也・○白水俊丞・北之園拓*・山下恭弘・小林修*

Development of New Chiral 2,2'-Bipyridines and Their Application to Organic Reactions
(School of Science, The Univ. of Tokyo) Tomoya HISADA, ○ Shunsuke SHIRAMIZU,
Taku KITANOSONO,* Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI*

We reported many organic reactions in water using a chiral 2,2'-bipyridine ligand bearing OH groups(**1**).¹ Based on this ligand, we propose a new chiral 2,2'-bipyridine that has NH₂ groups(**2**). Because nitrogen atoms are softer base than oxygen atoms, it is expected to show strong coordination with softer metal ions, and this may give new catalytic activity. Moreover, **2** may be utilized as an organocatalyst.

At first, we synthesized newly proposed structure **2**. 2-Acylpyridine prepared from 2,6-dibromopyridine and pivalonitrile was reduced to the corresponding optically active amine using 1-phenylethylamine as a chiral auxiliary. Then, Ullmann coupling and deprotection, afforded enantiopure **2**. In addition, some derivatives were synthesized by modifying the amine moiety of **2**. Finally, catalytic activity of **2** and its derivatives was evaluated in some asymmetric reactions.

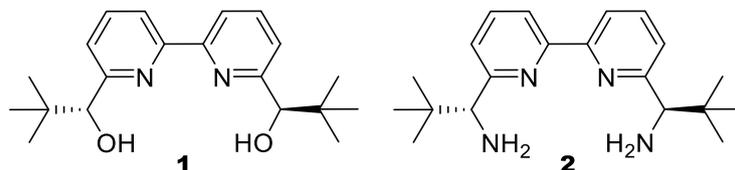
In this presentation, we will report the details of the synthesis of **2** and investigations of catalytic reactions using **2**.

Keywords: Asymmetric Synthesis; Ligand Synthesis; Metal Catalyst; Organocatalyst; Bipyridine

当研究室は、ヒドロキシ基を有するキラル 2,2'-ビピリジン配位子(**1**)¹を用いた水中での有機合成反応を多数報告している。今回、この骨格を基にアミノ基を有する新規ビピリジン(**2**)を提案する。窒素原子は酸素原子より軟らかい塩基であるため、新規構造には軟らかい金属種への強い配位能を活かした新たな触媒活性が期待される。また、有機触媒としての活用も考えられる。

初めに、新規キラルアミン **2** を合成した。2,6-ジブロモピリジン及びピバロニトリルから誘導される 2-アシルピリジンに、1-フェニルエチルアミンを不斉補助基として導入しキラルなアミンを得た。続いて、Ullmann カップリングおよび脱保護を経て、**2** の合成を達成した。さらに、アミン部位を修飾することで種々の誘導体を合成した。このように合成した **2** 及びその誘導体を用い、触媒的不斉反応の検討を行った。

本講演では、**2** の合成法および触媒反応の検討の詳細について報告する。



1) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. Water-Compatible Chiral Lewis Acids in *Chiral Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2017, 299.