

軸性不斉 DMAP 型触媒の開発と絶対配置の推定

Development of Axially Chiral DMAP-Type Catalysts and Analysis of Axial Configuration

京都大学化学研究所 精密有機合成化学研究領域

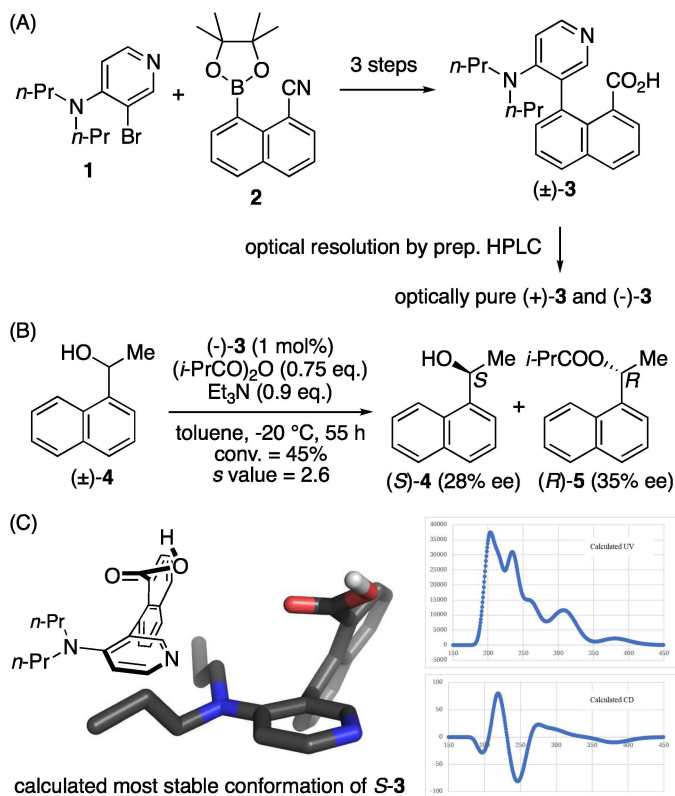
上田 善弘

研究成果概要

4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) は水酸基のアシル化に汎用される求核触媒である。触媒とアシルドナーとから生成するアシルピリジニウムイオンが触媒活性中間体と想定され、水酸基が活性アシル基に求核付加する律速段階において、カウンターアニオンが一般塩基触媒として水酸基の脱プロトン化に関与する遷移状態が提唱されている。新たな不斉 DMAP 型触媒として軸不斉及び一般塩基触媒作用が期待されるカルボキシル基をピリジン環近傍に有する触媒 **3** を設計・合成した (図

A)。HPLC により光学活性体を単離後、不斉アシル化触媒としての性能を評価すると、中程度の選択性で **4** の速度論的光学分割が進行した (図 B)。単離した触媒の絶対構造の推定のため、実測および計算の CD スペクトルの比較を行った。

MacroModel による配座探索および gaussian 16 による DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) により、17 個の安定配座を導出した。17 個の安定配座それぞれの UV および CD スペクトルを TD-DFT 法で計算し、エネルギー差から Boltzmann 分布を考慮して平均化したところ、図 C に示す結果となった。実測の UV および CD スペクトルとの比較を行ったが、絶対配置の決定には至らなかった。今後より詳細な解析により、絶対配置の決定を行いたい。



発表論文(謝辞あり) なし

発表論文(謝辞なし)

R. Nishino, S. Hamada, R. Elghareeb, Y. Ueda, T. Kawabata, T. Furuta, *Chirality*, *in press*. DOI: 10.1002/chir.23207.