

動的な軸不斉を有する cis 型芳香族ウレアを骨格とした不斉有機触媒の創製

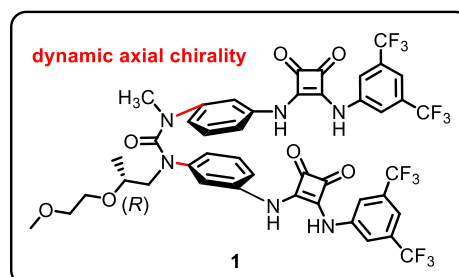
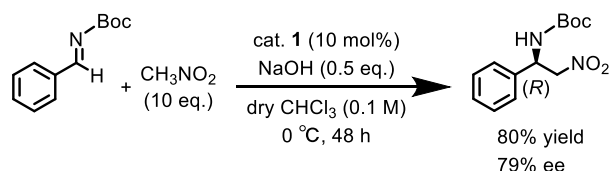
(お茶大¹・群馬高専²・東農工大³・東農大⁴・東京科学大⁵) ○武田 史¹・小倉 麻珠華¹・工藤 まゆみ²・折原 弥生³・小田木 陽⁴・長澤 和夫³・影近 弘之⁵・棚谷 綾¹
 Development of Asymmetric Organocatalyst Based on Cis Conformational Aromatic Urea with Dynamic Axial Chirality (¹*Ochanomizu Univ.*, ²*Gunma National College of Technology*, ³*Tokyo Univ. of Agriculture and Technology*, ⁴*Tokyo Univ. of Agriculture*, ⁵*Institute of Science Tokyo*)
 ○Fumi Takeda,¹ Mamika Ogura,¹ Mayumi Kudo,² Yayoi Orihara,³ Minami Odagi,⁴ Kazuo Nagasawa,³ Hiroyuki Kagechika,⁵ Aya Tanatani¹

Asymmetric organocatalysts generally have rigid chiral backbones which would fix the substrate-recognition sites at the appropriate position and orientation. On the other hand, there are only a few asymmetric organocatalysts with flexible chiral backbones, which would cause to change enantioselectivity in response to external stimuli, such as temperature and solvent property. In this work, we designed and synthesized cis conformational aromatic urea derivatives which have dynamic axial chirality as asymmetric organocatalyst candidates, and analyzed their conformations and the ability as asymmetric organocatalysts.

Cis conformational aromatic urea derivatives with chiral side chain, and thioureas or squaramides as the substrate-recognition sites acted as asymmetric organocatalysts in aza-Henry reaction using *N*-Boc-imines and nitromethane. The catalytic function of these compounds depended on the length of chiral side chain and the number of the recognition sites. **Keywords** : *Asymmetric Organocatalyst; Axial Chirality; Cis Conformational Aromatic Urea*

不斉有機触媒は、一般的に基質認識部位が剛直な不斉骨格に結合していることで、不斉反応を進行させる。一方で、柔軟性のある不斉骨格を導入することで、温度や溶媒などの外部環境に応答して立体選択性が変化する特徴的な触媒となる例が、少数ではあるが報告されている¹⁾。本研究では、動的な軸不斉を有する cis 型芳香族ウレア誘導体が不斉有機触媒として機能するかを明らかにすることを目的として、不斉有機触媒 **1** 等を設計、合成し、立体構造や触媒機能を探究した。

キラル側鎖を有する cis 型芳香族ウレアに、基質認識部位としてチオウレア基またはスクアルアミド基を導入した化合物群 (**1** 等) は、*N*-Boc イミンとニトロメタンとの aza-Henry 反応において不斉有機触媒として機能した。cis 型芳香族ウレア誘導体の触媒機能は、キラル側鎖の長さや、基質認識部位の個数により変化した。



1) Y. Sohtome, S. Tanaka, K. Takada, T. Yamaguchi, K. Nagasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9254.