

Teflon[®] 担持型フルオラスプロリン触媒の特性を利用した高立体選択的不斉アルドール反応

Highly Stereoselective Asymmetric Aldol Reactions Using Feature of Fluorous Proline Catalyst Supported on Teflon[®]

○石原 一輝¹、大林 里帆¹、小林 佑基¹、石原 稿太郎¹、塩入 孝之¹、松儀 真人¹

○Kazuki Ishihara¹, Riho Obayashi¹, Yuki Kobayashi¹, Kotaro Ishihara¹, Takayuki Shioiri¹, Masato Matsugi¹

1. 名城大院農

1. Grad. Sch. Agri. Sci., Meijo Univ

当研究室では、フルオラスタグを多点導入したプロリン触媒 **1a** (Figure 1) を用いて分子間不斉アルドール反応をおこない、反応後には触媒 **1a** を FluoroFlash[®] に固定化し、回収・再利用できる反応系を達成している。¹⁾ しかしながら、本反応系では、触媒を繰り返し使用する過程で、反応性及び立体選択性の低下が観測された。原因として、FluoroFlash[®] の酸性度が、触媒の分解を促進している可能性が考えられた。そこで、フルオラス担体として、中性のTeflon[®] を代替利用した反応系の開発を計画した。

今回演者は、触媒のフッ素含量を増加させることで、触媒をTeflon[®] に強固に固定化させて回収可能か検討すると共に、不斉アルドール反応に繰り返し使用したときの反応性及び立体選択性を調べた。フルオラスタグを伸長させたフッ素含量53%の触媒 **1b** (Figure 1) を用いて、ベンズアルデヒドとシクロヘキサノンとの不斉アルドール反応をおこなったところ、高立体選択的にアルドール付加体を与えることが確認できた (99%*ee*)。続いて、触媒 **1b**の回収条件を精査した結果、THF中で反応をおこなった後に反応溶媒を留去し、残渣をメタノールに溶かしてTeflon[®] (触媒 **1b** に対して30 倍量) を加え、メタノールと同量の水を添加すれば、触媒**1b**がTeflon[®] に固定化し、ろ過により簡便に分離できることがわかった (Figure 2)。さらに、回収した固相触媒 **1b** を同反応に繰り返し使用したところ、FluoroFlash[®] 担持型触媒**1a**で観測された触媒機能の低下は抑制され、高い触媒活性と立体選択性を維持したまま、少なくとも 5 回まで再利用できることがわかった (conv.: 95-98%, 98-99%*ee*)。

Reference

1) Ishihara, K. *et al. Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151657.

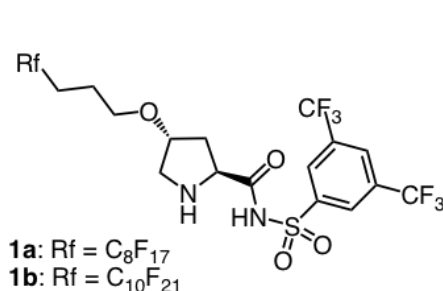


Figure 1. Fluorous proline catalysts **1a-b**

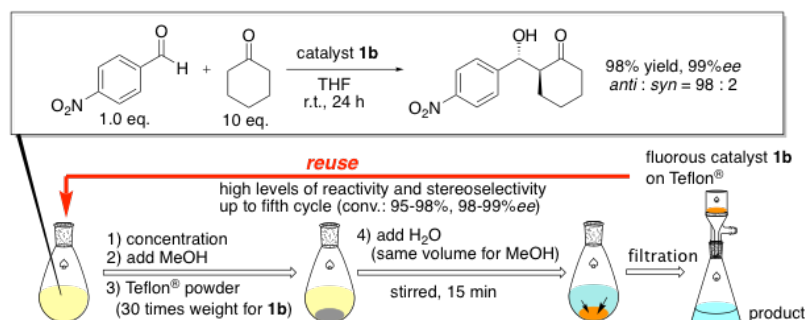


Figure 2. Separation procedure by medium fluorous strategy using Teflon[®].