

不斉マイケル付加反応におけるチアゾリウム型イオン液体触媒を用いた基質選択メカニズムの解明

(大分大院工¹・大分大理工²・近畿大工³) ○木村 駿介¹・石川 雄一²・北岡 賢³・信岡 かおる²

Substrate Selection Mechanism of Asymmetric Michael Addition Reactions Catalyzed by Thiazolium-based Ionic Liquids (¹ *Graduated School of Engineering, Oita University*, ² *Faculty of Science and Technology, Oita University*, ³ *Faculty of Engineering, Kindai University*) ○Shunsuke Kimura,¹ Yuichi Ishikawa,² Satoshi Kitaoka,³ Kaoru Nobuoka²

We have studied the chiral ionic liquids as media and catalysts for enantioselective synthesis. We found that the pyrrolidine-thiazolium conjugated ionic liquids show aldehyde-selective catalytic activity in asymmetric Michael addition reactions. In the present study, we investigated the substrate selectivity by addition of the unconnected pyrrolidine and thiazolium moieties to the reaction mixture in order to elucidate the mechanism of substrate selectivity and to optimise the structure of catalysts. We have synthesized a thiazolium-based ionic liquid and carried out asymmetric Michael addition reactions with ketone and aldehyde substrates in the presence of pyrrolidine, (L)-proline and their derivatives.

Keywords : *Asymmetric Reaction; Asymmetric Catalyst; Ionic Liquid*

我々のグループは不斉反応においてキラル化合物を選択的に合成する媒体及び触媒としての利用を目指し、キラルイオン液体の開発を行っている。これまでは、ピロリジン-チアゾリウム接合型イオン液体(*Fig.1*)を合成し、不斉マイケル付加反応に用いたところ、アルデヒド選択的な触媒活性を示した。本研究では、カルボニル化合物におけるアルデヒド選択性導出メカニズムの解明と触媒デザインの最適化を目的に、ピロリジン部位とチアゾリウムをリンカーで接続せずに同様の反応を試み、基質選択性の鍵を握る構造を明らかにする。そこで *Fig.2* に示したチアゾリウム型イオン液体を合成し、ピロリジンや(L)-プロリンおよびその誘導体を添加した系でケトン、アルデヒドといった基質を用いた不斉マイケル付加反応(*Scheme 1*)を行った。

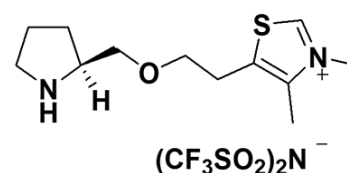


Fig.1: Pyrrolidine-thiazolium conjugated ionic liquids.

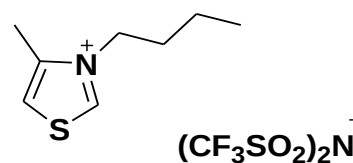
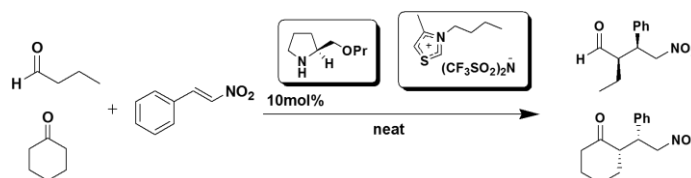


Fig.2: Thiazolium ionic liquids used in this study



Scheme 1: Asymmetric Michael Addition Reaction using Thiazolium Ionic Liquid