中性ヨウ素とヨードニウム複合型非金属 Lewis 酸触媒による向山 アルドール反応

(分子研 ¹・総研大 ²) ○加藤 雅之 ¹.²・藤波 武 ¹・大塚 尚哉 ¹.²・椴山 儀恵 ¹.² Mukaiyama Aldol Reaction Catalyzed by Neutral Iodine and Iodonium Combined-Non-Metal Lewis Acid Catalyst

(¹Institute for Molecular Science, ²SOKENDAI) O Masayuki Kato, ^{1,2} Takeshi Fujinami, ¹Naoya Ohtsuka, ^{1,2} Norie Momiyama ^{1,2}

Since the seminal report by Bolm in 2008, halogen bond-based organocatalyst have enthusiastically been studied. We have developed iodine and iodonium combined-non-metal complex catalyst and reported its excellent catalytic activity as an anion-binding catalyst in the last CSJ annual meeting. In this meeting, we would like to report the utility of the catalyst as a non-metal Lewis acid catalyst. We found that the reaction proceeded smoothly at 30 °C for 2 hours under 1 mol% catalyst loading in Mukaiyama aldol reaction. Furthermore, this catalyst system was applicable to a variety of aldehydes and silyl enol ethers.

Keywords: Halogen Bond; Iodonium; Non-Metal Lewis Acid Catalyst; Carbonyl Compound; Mukaiyama Aldol Reaction

2008 年の Bolm 先生らの報告を契機に、ハロゲン結合供与部位を有する有機分子触媒の研究開発が盛んに行われている ¹。我々は、ハロゲン結合供与部位として中性ヨウ素と一価のヨウ素原子であるヨードニウムを同一分子内に有する複合型非金属錯体触媒を開発し、本触媒がアニオン結合性触媒として有用であることを昨年の春季年会において報告した ²。今回我々は、開発した複合型非金属錯体触媒が向山アルドール反応において Lewis 酸触媒として機能することを見出したので報告する。

検討は、種々のアルデヒドとシリルエノールエーテルを用い、THF 溶媒中、30 ℃ で 2 時間撹拌して行った。その結果、1 mol%の触媒存在下で反応は円滑進行し、良好な収率で目的とするアルドール付加体が得られた。本触媒反応系は様々なアルデヒドやシリルエノールエーテルに適用することができ、幅広い基質一般性を示した。

Non-metal Lewis acid cat. OSiMe₃ Pt R₃ R₄ R₄ THF, 30 °C, 2 h Simin
$$R_1$$
 OF R_1 OSiMe₃ OSiMe₃ R_2 OSiMe₃ R_3 OSiMe₃ R_4 THF, 30 °C, 2 h R_1 OH OR R_1 OH OR R_1 R_2 R_3 Up to 89% yield 27 examples

- [1] Bulfield, D.; Huber, S. M. Chem. Eur. J. 2016, 22, 14434-14450.
- [2] 加藤雅之, 藤波武, 椴山儀恵 日本化学会第 101 春季年会 (2020) A11-1am-11