

藤本哲也, 山本 巖

目的別テーマ：機能性分子を利用した分子認識・変換素子開発

17 年度研究テーマ

17-3-28：高分子不斉有機触媒の開発

ABSTRACT

Asymmetric acylation of cyclic 1,3- or 1,4-diols using phosphinite derivatives of cinchona alkaloids as organocatalysis was attempted. As a result, the reaction of diols with benzoyl chloride in the presence of 30 mol% of a phosphinite derivative of quinidine afforded the corresponding monoesters with 70-97 % ee. On the other hand, the hydrosilylation reaction of a polysiloxane with a cinchona alkaloid derivative gave a polysiloxane in which the alkaloid was introduced in 25 % of the Si-H bond.

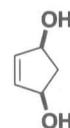
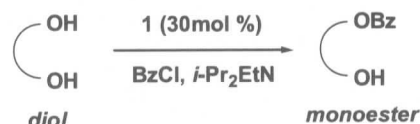
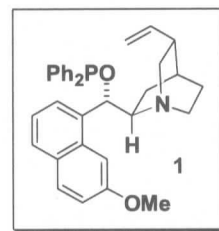
研究目的

反応活性中心が有機官能基よりなる不斉有機触媒は、一般に従来の不斉金属錯体触媒に比べ安定かつ取り扱いが容易であり、環境に優しいより実用的な触媒として近年注目されている。また、反応活性中心として有機触媒部位が高分子に固定化された高分子不斉有機触媒は、触媒の回収再利用並びに生成物からの触媒の分離が容易となり、更により実用的な触媒になることが期待される。本研究は、有機触媒の概念に基づいたより実用的触媒系の実現を目指し、1. 反応活性中心としての高活性、高選択的不斉有機触媒の開発、2. 有機触媒部位の高分子への固定化とその高分子担持型不斉有機触媒の反応性の評価を目的として行う。

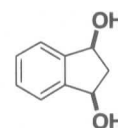
一年間の研究内容と成果

近年当研究室において、キナアルカロイドのホスフィニト誘導体がメソ形 1,2-ジオールの不斉アシル化有機触媒として有効であることを見出しており、高分子担持型不斉触媒の活性中心として有望である。そこでまず、キナアルカロイドのホスフィニト触媒の基質汎用性を探るため、1,3-及び1,4-ジオールの不斉非対称化反応について検討した。シンコニン、シンコニジン、キニジン、キニーネの4種のキナアルカロイドから誘導されるホスフィニトを用い4-シクロペンテン-1,3-ジオールの不斉アシル化反応を検討した。その結果、1当量のキニジンのホスフィニト誘導体 1 の存在下、ベンゾイルクロリドをアシル化剤とする反応において対応するモノアシル化体が84%の収率及び83% ee の鏡像異性体過剰率で生成することを見出した。本反応においては 1 を 30 mol%まで低減化することが可能であり、触媒的な不斉アシル化反応が実現できることも見出した。次に本触媒を用い、いくつかの対称ジオールを基質とする反応について検討した。非環式の1,3-ジオールに関しては全く立体選択性が発現しなかったが、環状の基質を用いた場合には70~97% ee の選択性で反応が進行することが明らかとなった。

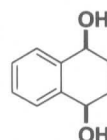
キナアルカロイドはそれ自身優れた有機触媒であり、不斉プレnstetted塩基あるいはルイス塩基触媒として多用されている。キナアルカロイドホスフィニト触媒の高分子への固定化およびキナアルカロイド自身を触媒部位とする高分子担持型不斉有機触媒合成の予備的実験として、キナアルカロイドのヒドロシリル化反応によるポリシロキサンへの固定化を試みた。その結果、Si-H基にアルカロイドが25%の割合で導入されたポリマーが得られた。



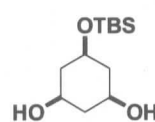
82 % yield, 81 % ee



71 % yield, 97 % ee



55 % yield, 82 % ee



73 % yield, 70 % ee

展望

キニジンのホスフィニト誘導体は、環状の1,3-あるいは1,4-ジオールの不斉アシル化反応においても有効な不斉有機触媒であることが明らかとなった。また、ヒドロシリル化反応によりアルカロイドをポリシロキサンに導入できることが示唆された。今後アルカロイドあるいはアルカロイドホスフィニト誘導体の高分子不斉有機触媒への展開を試みる予定である。