

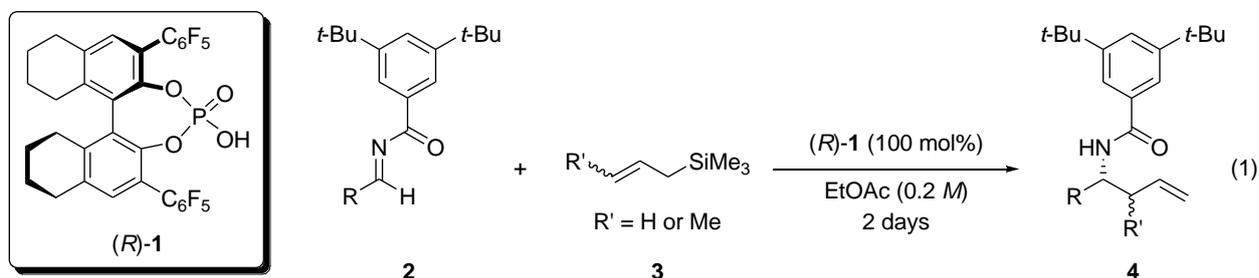
キラルブレステッド酸触媒によるイミン類への ジアステレオかつエナンチオ選択的細見 - 櫻井アリル化反応

(東北大院理) ○西本隼人・楳山儀恵・寺田眞浩

【序】キラルブレステッド酸による不斉合成は、反応操作の容易さ、穏和な反応条件、触媒の回収・再利用が容易などの利点から、近年その研究開発が盛んに行われている。成功例の多くは、酸触媒存在下、分解することなく反応する、比較的反応性の高い求核剤が用いられてきた。一方、反応性の低い求核剤を用いた報告例は非常に限られ、キラルブレステッド酸による不斉合成において、克服すべき課題のひとつとなっている。

そこで本研究では、低活性求核剤に対する適用範囲の拡大とそれを実現するキラルブレステッド酸の開発を目的に、研究を行った。特に、求核性が低いことで知られるアリルトリメチルシランを用いる、イミン類のエナンチオ選択的細見 - 櫻井アリル化反応の開発を試みた。

【結果】まず、高い触媒活性を期待して、3,3'位にペンタフルオロフェニル基を導入したキラルリン酸((*R*)-**1**)を合成し、化学量論量のキラルリン酸((*R*)-**1**)存在下、アシルイミン(**2**)とアリルトリメチルシラン(**3**)とのエナンチオ選択的細見 - 櫻井アリル化反応を検討した。アシルイミンの窒素上に嵩高い置換基を導入することで、高いエナンチオ選択性で生成物を得ることに成功した(式1)。また、本反応は、クロチル化反応にも有効であることが分かった。



続いて、触媒量のキラルリン酸を用いる触媒的不斉反応への展開を試みた(式2)。触媒量のキラルリン酸のみでは、低収率に留まるものの、ビフェノールから誘導したリン酸(**5**)を添加剤として加えることで、高いエナンチオ選択性を保ったまま、良好な収率で望みの生成物を得ることに成功した。

