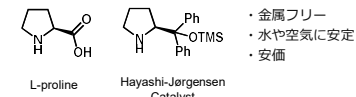
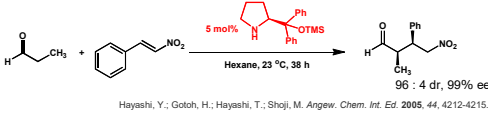
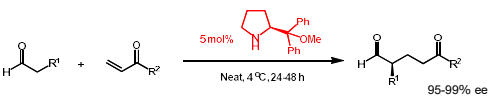


## 研究背景

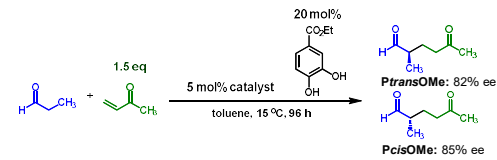
### 有機分子触媒



### ジフェニルプロリノール誘導体を用いた不斉マイケル付加反応

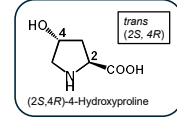
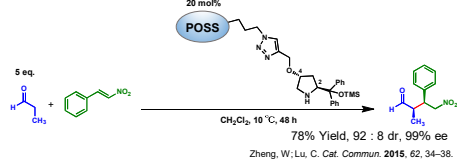
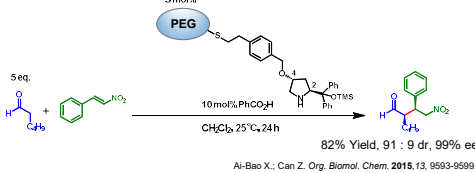


### 高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体を用いた不斉マイケル付加反応 (先行研究)

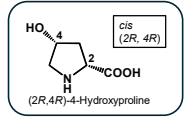


### 高分子固定化ジフェニルプロリノール触媒

#### 高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体を用いた不斉マイケル付加反応

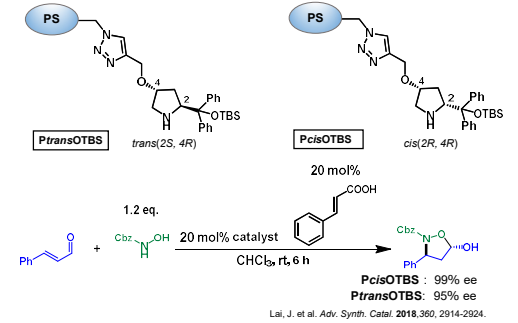


- ・天然に多く存在する
- ・安価
- ・多くの誘導体の報告例



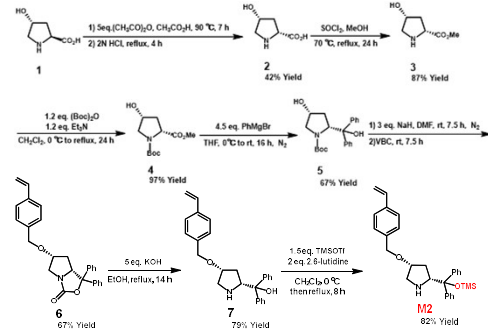
- ・研究例が少ない
- ・誘導体が限られている

### 高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体を用いた不斉ドミノ化反応

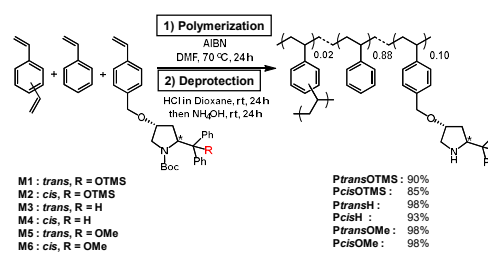


## 実験

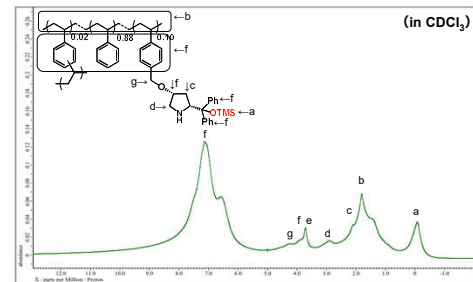
### ジフェニルプロリノール誘導体M2の合成



### 高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体の合成

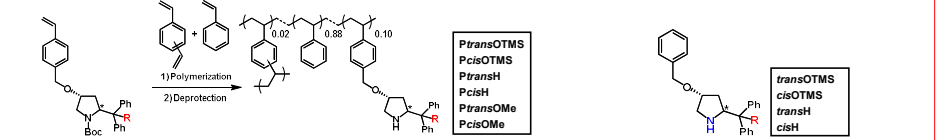


### PcisOTMSの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

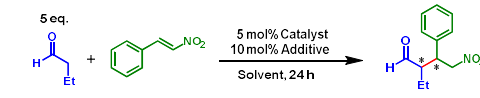


## 本研究

### 1. 高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体の合成



### 2. 不斉マイケル付加反応への応用



## 結果・考察

### 不斉マイケル付加反応 (溶媒検討)

5 eq., 5 mol% PcisOTMS, 10 mol% PhCO<sub>2</sub>H, Solvent, 24 h

Entry	Solvent	Yield [%] <sup>a</sup>	dr <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	100	97 : 3	99
2	THF	4	83 : 17	98
3	EtoAc	30	91 : 1	99
4	CHCl <sub>3</sub>	98	96 : 4	99
5	Toluene	16	96 : 4	98
6	Hexane	100	91 : 9	99
7	None	100	95 : 5	99

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.  
<sup>b</sup> Determined by HPLC (chiralcol OD-H).

### 不斉マイケル付加反応 (温度、助触媒、触媒量の検討)

5 eq., X mol% PcisOTMS, 10 mol% PhCO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 h

Entry	X mol%	Additive	Temp. (°C)	Yield [%] <sup>a</sup>	dr <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>
1	5	PhCO <sub>2</sub> H	25	100	97 : 3	99
2	5	PhCO <sub>2</sub> H	0	48	98 : 2	99
3	5	PhCO <sub>2</sub> H	-10	31	98 : 2	99
4	5	TFA	25	trace	n.d.	n.d.
5	5	Catechol	25	100	96 : 4	99
6	5	None	25	56	95 : 5	99
7	1	PhCO <sub>2</sub> H	25	56	95 : 5	99

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.  
<sup>b</sup> Determined by HPLC (chiralcol OD-H).

### 不斉マイケル付加反応 (置換基および立体配置の比較)

5 eq., 5 mol% Catalyst, 10 mol% PhCO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 24 h

Entry	Catalyst	dr <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>	trans : 100% Yield <sup>a</sup>		cis : 100% Yield <sup>a</sup>	
				Yield [%] <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>	Yield [%] <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>
1	PtransOTMS	91 : 13	98	97 : 3	99	94 : 6	99
2	transOTMS	87 : 13	99	2	99	86 : 14	89
3	PtransH	83 : 17	79	3	99	83 : 17	91
4	transH	75 : 25	80	4	98	91 : 9	98
5	PtransOMe	83 : 17	84	5	98	91 : 9	98

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.  
<sup>b</sup> Determined by HPLC (chiralcol OD-H).

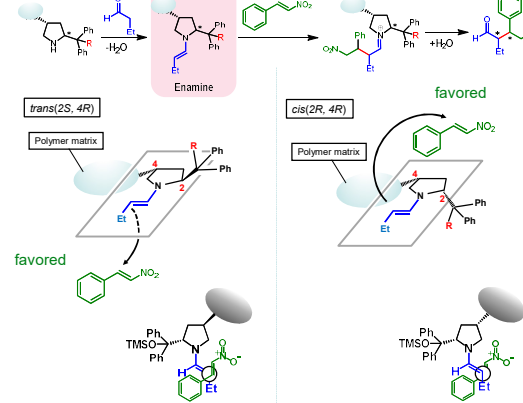
### 不斉マイケル付加反応 (基質一般性検討)

5 eq., 5 mol% PcisOTMS, 10 mol% PhCO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 24 h

Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield [%] <sup>a</sup>	dr <sup>a</sup>	ee [%] <sup>b</sup>
1	Me	H	100	95 : 5	99
2	Et	H	100	97 : 3	99
3	Pr	H	75	97 : 3	99
4	Bu	H	100	96 : 4	99
5	iPr	H	43	98 : 2	98
6	Et	OMe	59	97 : 3	n.d.
7	Et	Br	90	96 : 4	99

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.  
<sup>b</sup> Determined by HPLC (chiralcol OD-H).

### 反応機構



## 結論

・高分子固定化ジフェニルプロリノール誘導体によるアルデヒドとニトロアルケンの不斉マイケル付加反応では、OTMS基を有する高分子触媒が高いエナンチオ選択性を示した。また、trans型触媒よりもcis型触媒の方が高いエナンチオ過剰率およびdr比を示すことが明らかになった。

・PcisOTMSは高い基質一般性を示した。