



高分子固定化キラル有機分子触媒の開発と不斉反応への応用

応用化学・生命工学系 原口 直樹、本田 朋、保坂 真央

9 産業と技術革新の基盤をつくろう

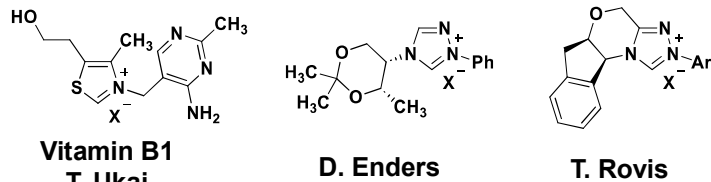


12 つくる責任 つかう責任

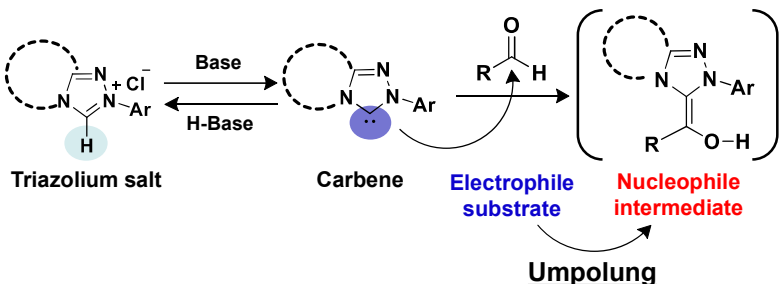


緒言

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 触媒による不斉反応

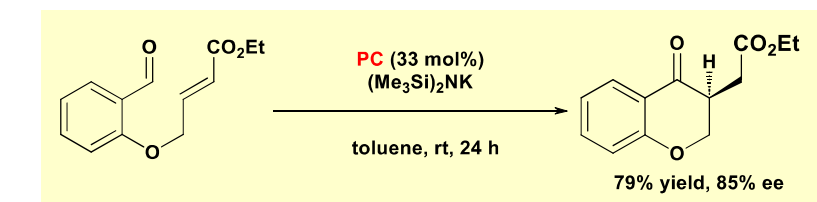
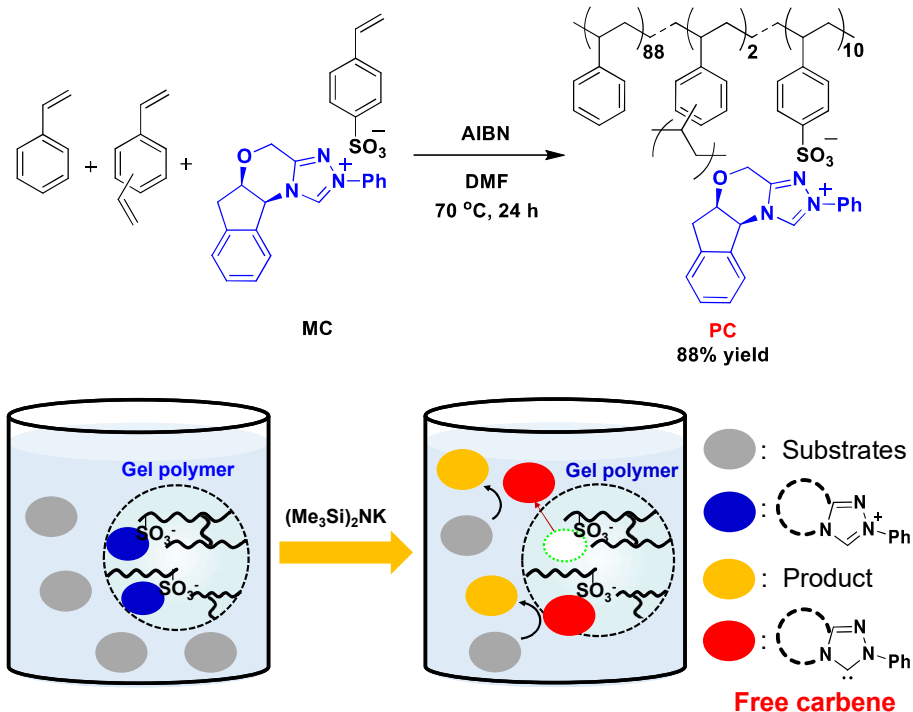


極性変換反応



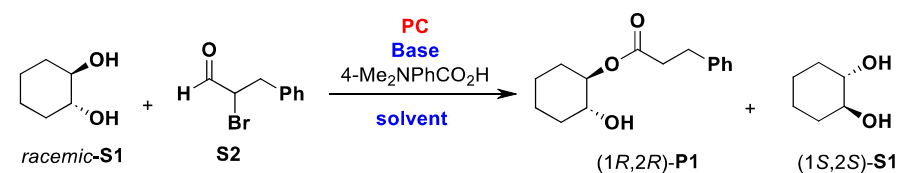
先行研究

イオン結合型高分子固定化NHC触媒の合成と不斉Stetter反応への応用



本研究

速度論的光学分割によるキラルエステルの合成



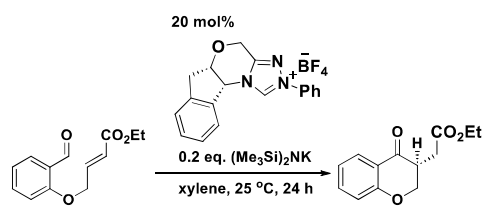
溶媒および塩基の影響を主に検討した。

結論

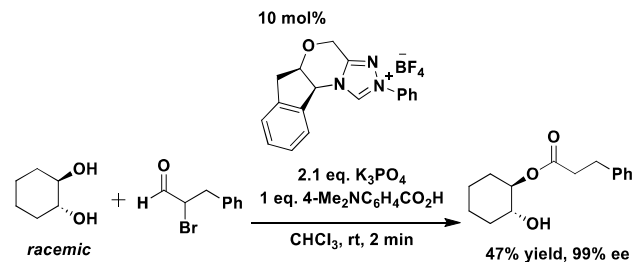
イオン結合型高分子固定化NHC触媒による1,2-ジオールの速度論的光学分割は円滑に進行し、高いS値でキラルエステルを得ることに成功した。

NHC触媒による不斉反応

Stetter反応

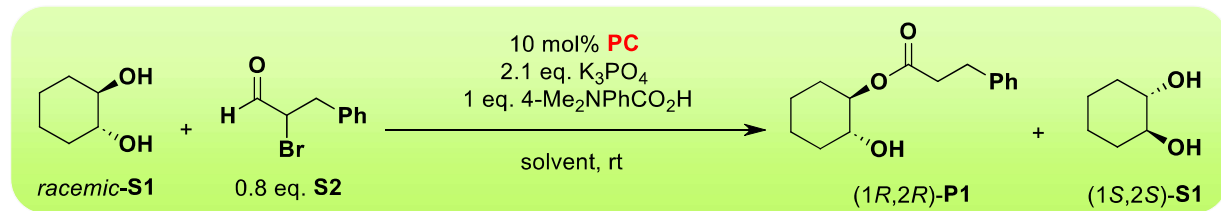
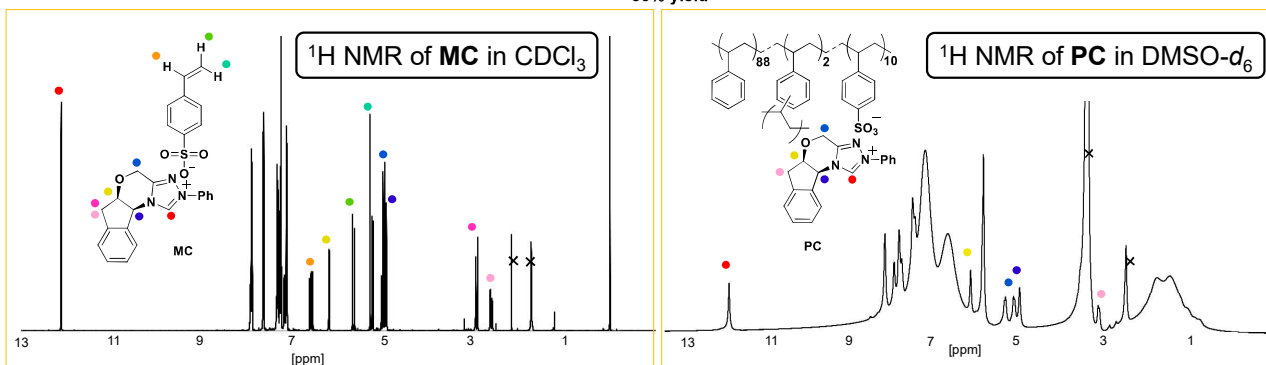
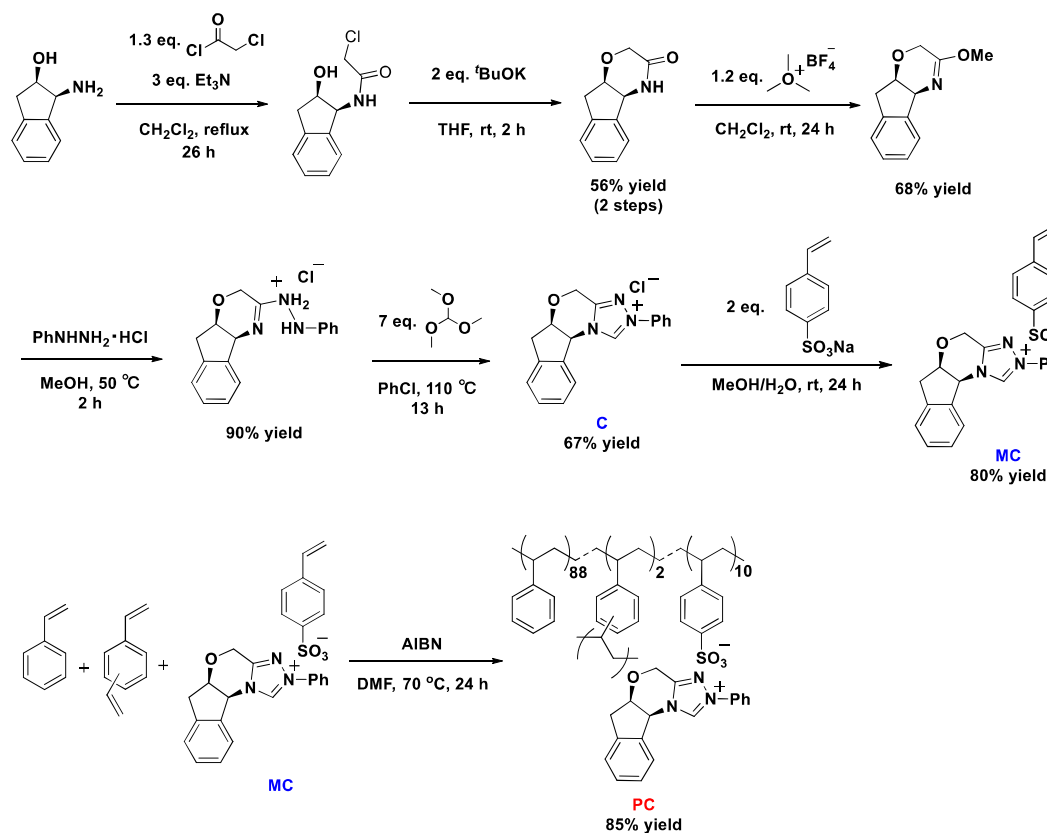
Robis, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10298-10299.

速度論的光学分割

Takasu, K.; Yamada, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11485-11488.

結果・考察

イオン結合型高分子固定化NHC触媒 (PC) の合成



Entry	Cat.	Solvent	Base	Time [min]	Yield ^a [%]	ee ^b [%]	S
1	MC	CHCl ₃	K ₃ PO ₄	2	32	92	36
2	PC	CHCl ₃	K ₃ PO ₄	10	26	93	41
3	PC	CHCl ₃	K ₃ PO ₄	20	32	92	36
4	PC	CHCl ₃	C ₆ H ₁₀ [N(CH ₃) ₂] ₂	20	35	92	39
5	PC	CHCl ₃	K ₃ PO ₄	40	40	91	38
6	PC	CH ₂ Cl ₂	K ₃ PO ₄	10	39	91	38
7	PC	<i>n</i> -hexane	K ₃ PO ₄	20	1	71	1

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by HPLC (CHIRALCEL OD-H).