

SO₃H 修飾シリカゲルを用いた脱保護反応の検討

○藤井 秀明¹, 山田 貴明¹, 嶋田 修之¹, 河合 真², 信原 一敬², 牧野 一石¹,
長瀬 博¹(¹北里大薬, ²富士シリシア化学)

固相担持試薬は、反応における廃棄物の減少や環境に優しいプロセスに有効であると期待され、近年、広く用いられるようになってきた。我々は、有機合成において汎用される保護基の一つであるシリル基に注目し、SO₃H 修飾シリカゲルを用いたシリル基脱保護反応への適用を検討した。

反応は、シリルエーテルのヘプタン溶液を SO₃H 修飾シリカゲルに加え分散させた後、一定の時間・温度で静置して行った。

p-メキシフェノールおよびベンジルアルコールの *t*-ブチルジメチルシリル (TBS) エーテルは、SO₃H 修飾シリカゲルにより容易に脱シリル化反応が進行した (スキーム)。その他のアリール TBS エーテル、アルキル TBS エーテル、およびその他のシリル (TES, TIPS, TBDMS) エーテルへの適用も可能であった。反応性は、通常液相における酸性条件下における脱シリル化反応と同傾向であった。しかし、SO₃H 修飾シリカゲルを用いると、粗生成物中にシリル基由来の副生成物は全く認められず、精製することなく高純度の脱シリル化体が得られた。反応後の SO₃H 修飾シリカゲルの固体 ²⁹Si NMR 測定結果より、シリル基由来の副生成物はシリカゲル表面のシラノール基に補足されていることが示唆された。

SO₃H 修飾シリカゲルの再利用の検討、シリル保護糖における脱シリル化反応、シリル基以外の保護基の脱保護反応への応用についても報告する。

