28M-pm24S ジアニオン 利用 間移動 軸 健 を 用いた アリルアミド 類 の

ジアニオン型相間移動触媒を用いたアリルアミド類の不斉ハロ環化反応の開発 ○丹羽 智紀', 佐藤 瞳', 堀田 亮', 蝋野 大輝', 川戸 勇士', 江上 寛通', 濱島 義隆'(「静岡県大薬)

フッ素の温和かつ選択的な導入は創薬化学や材料科学など、様々な分野において有用である。しかし、いまだにオレフィン類の不斉フッ素官能基化は開拓の余地を多く残している。当研究室ではすでにヒドロキシカルボン酸触媒を用いたオレフィン基質に対する不斉フルオロラクトン化反応の開発に成功している¹⁾。ここで得た知見を活かし、新たな触媒の開発に着手した。

非極性溶媒に難溶なジカチオン性フッ素化剤である Selectfluor に対し、触媒をジアニオンとすることで 2 点での相互作用を可能とし、より効率的に相間移動が行えることを期待した。そこで触媒前駆体 1 を設計した。1 は当研究室で報告したキラルジカルボン酸合成法を利用することで2、市販の BINOL から 9 ステップで合成できた。種々検討を行ったところ、1 を用いるとアリルアミド類の 6-endo型のフルオロ環化反応が、高エナンチオ選択的に進行することを見出した3。

1) JACS. 2015, 137, 10132. 2) Tetrahedron 2015, 71, 6384. 3) Manuscript in preparation.