

2A2b

## リン酸基を有するプロリン誘導体の合成と

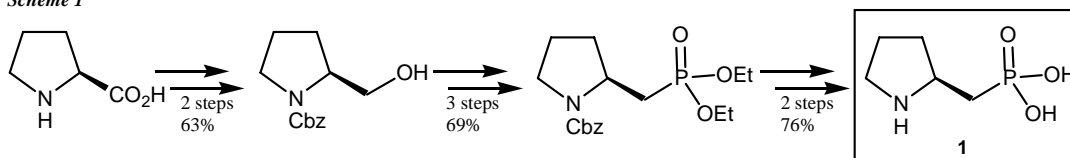
## 不斉有機触媒能に関する研究

(広島大院理・広島大 QuLiS) ○Triana Widiанти・國西剛基・平賀良知・  
小島聡志・安倍 学

プロリンおよびプロリン誘導体は、不斉有機触媒として知られており、様々な有機反応に用いられている。これまでに様々なプロリン誘導体が合成されているが、カルボン酸より強酸の官能基が有する例は少ない。本研究は、強酸基としてリン酸が結合したプロリン誘導体 **1** を合成し、その不斉有機触媒能を検討した。

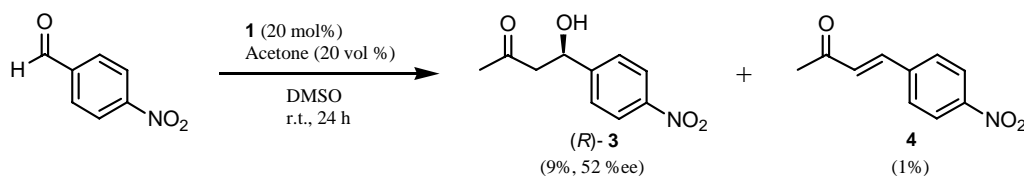
プロリン誘導体 **1** は、L-プロリンを出発原料として合成した (Scheme 1)。

Scheme 1



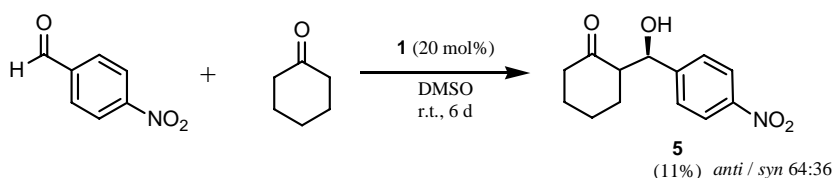
合成したプロリン誘導体 **1** を用いて、*p*-ニトロベンズアルデヒドとアセトンとのアルドール反応に対する不斉触媒能について検討した (Scheme 2)。その結果、(*R*)-**3** (11%) を生成物として与え、そのエナンチオマー過剰率は 52% ee であった。溶媒として DMSO を用いた場合は反応が進行したが、THF, アセトン, H<sub>2</sub>O を用いた場合は反応が進行しなかった。

Scheme 2



次に、*p*-ニトロベンズアルデヒドとシクロヘキサノンとのアルドール反応についてプロリン誘導体 **1** の不斉触媒能について検討した (Scheme 3)。その結果、生成物としてアルドール付加物 **5** を与え、*anti* 体が優先的に生成した。*anti*-**5** および *syn*-**5** のエナンチオマー過剰率は、それぞれ 62% ee および 38% ee であった。

Scheme 3



今回検討したアルドール反応におけるプロリン誘導体 **1** の立体選択性は、いずれの場合も、プロリンを不斉有機触媒として用いた場合と同程度であった。今後、他の有機反応における不斉触媒能について検討するとともに、反応条件を最適化する予定である。