

ASYMETRYCZNA REDUKCJA KETONÓW I IMIN KATALIZOWANA MONOTERPENOWYMI ESTRAMI SPIROBOROWYMI

Celem badań była synteza chiralnych estrów spiroborowych, pochodnych 1,2-aminoalkoholi monoterpenu oraz zbadanie ich właściwości katalitycznych w enancjoselektywnej redukcji boranem wiązania podwójnego C=O oraz C=N w ketonach i iminach. Syntezę estrów spiroborowych rozpoczęto od otrzymania enancjomerycznie czystych amino alkoholi, pochodnych (+)- i (-)- α -pinenu, (-)- β -pinenu i (+)-3-karenu, a także chiralnych dioli wywodzących się z (+)- i (-)- α -pinenu oraz (+)-3-karenu, z dobrymi wydajnościami. Następnie amino alkohole oraz odpowiednie diole poddano reakcji z triizopropoksyboranem w toluenie, uzyskując szereg nowych chiralnych estrów spiroborowych z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami. Chiralne estry spiroborowe zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych i analizy elementarnej. Otrzymane związki okazały się niezwykle trwałe i odporne na działanie powietrza oraz wilgoci, co znacząco podniosło komfort pracy z nimi na tle innych katalizatorów boroorganicznych.

Monoterpenowe estry spiroborowe przebadano pod kątem ich aktywności katalitycznej w asymetrycznych redukcjach boranem ketonów oraz ich pochodnych. Udało się opracować dogodną metodę prowadzenia tego procesu przy zastosowaniu 1% molowego estru spiroborowego, uzyskując ilościowo alkohole o czystościach enancjomerycznych sięgających nawet 97% ee.

Estry spiroborowe zostały zastosowane również jako chiralne promotory w asymetrycznych redukcjach boranem imin, pochodnych acetofenonu oraz 3,4-dihydroizochinoliny, specjalnie do tego celu zsyntezowanych. Użycie stechiometrycznych ilości spiroboranów oraz boranu, a także odpowiednie przeprowadzenie reakcji redukcji pozwoliło na otrzymanie 1-fenyletyloaminy z 73% ee oraz salsolidyny z 97% ee.

ASYMMETRIC REDUCTION OF KETONES AND IMINES CATALYZED BY MONOTERPENE SPIROBORATE ESTERS

The aim of the research was the synthesis of chiral spiroborate esters, derived from monoterpene 1,2-aminoalcohols and to examine their catalytical ability for enantioselective borane reduction C=O and C=N double bonds in ketones and imines. The synthesis of spiroborate esters was started by receiving enantiomerically pure chiral amino alcohols derived from (+)- and (-)- α -pinene, (-)- β -pinene, and (+)-3-carene, and the chiral diols derived from (+)- and (-)- α -pinene, and (+)-3-carene, in good yields. Next, the amino alcohols and appropriate diols were applied in the reaction with triisopropyl borate in toluene, giving several new spiroborate esters with good yields. Chiral spiroborate esters were fully characterized by spectroscopic methods and elemental analysis. The obtained compounds turned out to be highly durable and resistant to air and moisture. This feature significantly increased the comfort of working with them compared to other bororganic catalysts.

Monoterpene spiroborate esters were examined as catalysts in the asymmetric borane reduction of ketones and ketone derivatives. A convenient method was developed for carrying out this process, using 1 mol % of spiroborate ester, giving alcohols quantitatively, and with enantiomeric purity reaching up to 97% ee.

The spiroborate esters have also been used as chiral promoters in asymmetric borane reductions of the imines derived from acetophenone and 3,4-dihydroisoquinoline, synthesized especially for this purpose. Using a stoichiometric amount of spiroborates and borane, and carrying out the reduction appropriately allowed to obtain 1-phenylethylamine with 73% ee and salsolidine with 97% ee.