

水中で自己修復可能なキラルルイス酸触媒の開発

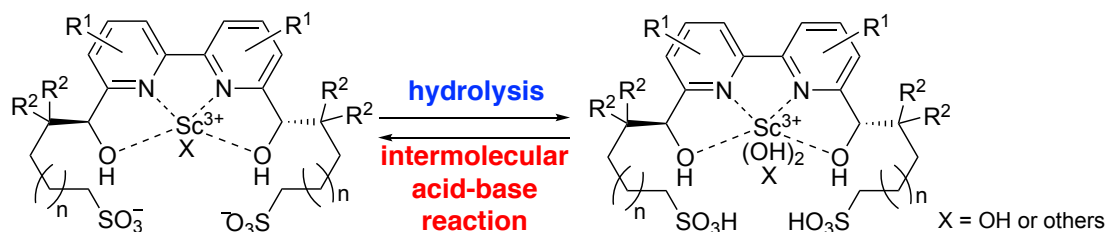
(東大院理) ○北之園拓・盧 方適・山下恭弘・小林 修

Development of Chiral Lewis Acid Catalysis Self-repairable in Water (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Taku KITANOSONO, Fangqiu LU, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Chiral Lewis acids are one of the most useful catalysts widely used in asymmetric synthesis; however, there still remains a modicum of room for improvement. For example, the use of highly Lewis acidic metals imposes restrictions on their practical use, due to their amenability to deactivation by Lewis basic components. They undergo hydrolysis especially in basic solutions. We envisioned that a chiral anionic ligand with proper structure would provide Lewis acids with a resistance to hydrolysis through an intramolecular self-repairing strategy.¹⁾ Consequently, an optimal structure exhibited an improved resistance to hydrolysis in a diluted aqueous solution. The chiral catalyst was found to be readily recovered from a post-reaction mixture and its reusability was demonstrated in asymmetric reactions using a Lewis basic substrate in water.

Keywords: Hydrolysis; Asymmetric Synthesis; Reaction in Water; Lewis Acid Catalyst; Self-Repairing

キラルルイス酸は触媒的不斉合成に広く用いられている最も有用な触媒の一つであるが、触媒効率に関しては更に高いレベルを目指す必要がある。例えば高活性キラルルイス酸は、自身の高いルイス酸性故に、生成物や不純物などのルイス塩基性によって影響を受け易い。特に塩基性条件下では、加水分解によって容易に失活してしまう。そこで触媒失活の対策として多配位型アニオン性不斉配位子を設計し、加水分解を受けても分子内反応により自己修復可能な触媒の開発を目指した¹⁾。構造を最適化した触媒は、非アニオン性不斉錯体と比べて有意に加水分解への耐性が上がっていることが確かめられた。本触媒は遠心分離により反応後に回収可能であり、塩基性基質を用いた水中不斉反応において、良好な再使用性を示すことができた。本講演では、これらの検討の詳細について報告する。



1) Kobayashi, S. *et al.* CSJ 102nd Annual Meeting, **2022**, K307-1pm-08.