

π -ドナー-アクセプター相互作用を用いた Co(III)-サレン触媒によるメソエポキシドの水による効率的な不斉開環反応

(東理大院工) ○吉川 浩平・岡崎 大地・角ヶ谷 幸佑・今堀 龍志

Efficient hydrophytic asymmetric ring-opening reaction of meso-epoxides by π -donor-accepter Interaction Co(III)-salen catalyst (Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science)

○Kohei Yoshikawa, Daichi Okazaki, Kosuke Tsunogaya, Tatsushi Imahori

Supramolecular catalyst can easily construct various reaction spaces by selecting a combination of the components and reaction conditions. Thus, chemical reactions having specific reactivity and selectivity can be efficiently developed by supramolecular catalysts. Furthermore, we envisioned that the flexible reaction space of supramolecular catalysts could change the structure according to the reaction substrate and the reactant to provide suitable reaction space, which would expand the scope of substrates and reactants. In this study, we designed and developed assembly Co(III)-salen catalysts using π -donor-acceptor interaction as cooperative catalyst (Figure 1). Catalytic functions of the π -donor-acceptor interaction-based assembly salen catalyst showed higher catalytic activities than that of self-assembly salen catalyst in hydrolytic epoxide-opening reaction that proceeds by cooperative catalysis of Co(III)-salen complexes.

Keywords : Assembly Catalyst; Salen Complex; Cooperative Catalysis; π -donor-accepter Complex

Co(III)-サレン錯体を触媒に用いる水によるエポキシドの不斉開環反応は、光学活性なジオールを合成する有用な手段であり、近年盛んに研究が行われてきた。この反応は、反応基質（エポキシド）と反応剤（水）をそれぞれ別個のサレン錯体が活性化させる二重活性化機構を経て、エポキシドの効率的な不斉開環反応化反応を触媒することが明らかになっており、¹⁾ 二重活性化機構の二核型遷移状態を効率的に形成する多核型 Co(III)-サレン錯体の開発によって、高活性な触媒反応が実現されてきた。我々のグループは、二重活性化機構を効率的に誘起する触媒をより簡便に実現するために、自己集積性の Co(III)-サレン錯体の開発を行ってきた。サレン錯体に π ユニットを導入することで、 π 関連相互作用によって Co(III)-サレンが集積し、それらが協同的に機能して、二重活性化機構が容易に誘導されると想定される。

また非共有結合性の相互作用によって組みあがる本触媒の柔軟な反応空間は様々な反応基質や反応剤に合わせて調節可能であり、広い適用性を示すことが推定される。実際に、非集積型の Co(III)-サレン錯体では適用困難な嵩高いメソエポキシドの水による不斉開環反応を高活性高立体選択的に実現し、高い選択性と広い適用性を兼ね備えた Co(III)-サレン錯体として捉えることができる。²⁾ 本研究では、より効率性の高い触媒とするために、 π -ドナー-アクセプター相互作用を用いた集積型 Co(III)-サレン錯体の開発を行った。 π -ドナー-アクセプター相互作用によってより強力な集積が期待でき、二核型遷移状態をより安定化することで、より効率的に二重活性化機構を誘起できると予測した。 π -ドナー-アクセプター相互作用を導入した集積型 Co(III)-サレン錯体を合成し、メソエポキシドの水による不斉開環反応に適用したところ、自己集積型 Co(III)-サレン錯体よりも高い触媒活性が見られた。また、構造最適化と反応条件の最適化を行い、基質適用性の検討を行った。

【参考文献】

- 1) L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1360-1362
- 2) 小山 健太, 今堀 龍志, 日本化学会第 97 春季年会, 1E2-50.

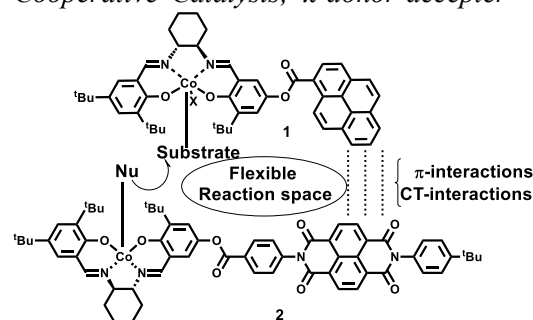
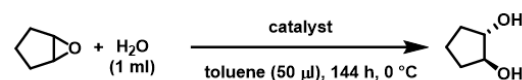


Figure 1. Design of assembly salen catalysts based on π -Donor-Acceptor Interaction



Scheme 1 Co(III)-salen Catalyzed Epoxide Ring-Opening Reaction