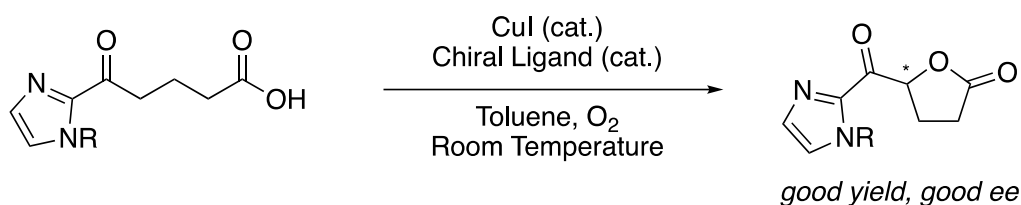


銅/ヨウ素協奏触媒を用いるエナンチオ選択的酸素酸化のカップリング反応

(名大工)○松山 俊輝・井原 颯紀・加藤 丈裕・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰
Cu/I Hybrid Catalysis for Enantioselective Aerobic Coupling Reaction (*School of Engineering, Nagoya University*) ○ Shunki Matsuyama, Soki Ihara, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have previously developed oxidative coupling reactions catalyzed by hypoiodite salts, which are generated *in situ* from the corresponding ammonium iodides with hydrogen peroxide or alkyl hydroperoxides as oxidants. However, the use of molecular oxygen as an oxidant for hypoiodite catalysis is difficult since iodide could not be easily oxidized under aerobic conditions. Here, we developed the Cu/I hybrid catalysis for the intramolecular aerobic oxidative coupling reaction of ketophenols and ketocarboxylic acids. Moreover, we achieved the enantioselective oxidative oxylactonization of ketocarboxylic acids by using chiral ligands.
Keywords: Cu/I; Hybrid Catalysis; Aerobic Oxidation; Enantioselective; Oxylactonization

光学活性 α -オキシカルボニル化合物は様々な生物活性物質に含まれる重要な分子骨格であるため、その効率的な不斉合成法が強く求められている。既に、当研究室では第四級アンモニウムヨウ化物と過酸化水素又はアルコールの過酸化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いる酸化的カップリング反応を開発している¹⁾。本触媒システムの特徴は、比較的安全・安価な酸化剤を用い、副生成物は水又はアルコールのみであるため、従来の酸化的カップリング反応より環境低負荷な点である。一方、共酸化剤として用いてきた過酸化物を、酸素に代えられるのであれば、より理想的な酸化システムになると期待される。しかし、ヨウ化物を酸素で酸化するには特別な条件が必要な場合が多く、より簡便で温和な条件下でのヨウ素/酸素触媒システムの開発が求められる。今回、我々は銅/ヨウ素協奏触媒²⁾を用いることで、ケトフェノールやケトカルボン酸の分子内酸素酸化的カップリング反応を開発した。また、適切な不斉配位子を用いることで、従来のキラル次亜ヨウ素酸塩触媒では困難であったケトカルボン酸のエナンチオ選択的オキシラクトン化反応を達成した。



- 1) (a) Review: M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCatChem* **2012**, 4, 177. (b) Our first report: M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, 328, 1376.
- 2) F. Wu, J. P. Ariyaratna, N. Alom, N. Kaur, W. Li, W. Org. Lett. **2020**, 22, 886.