高分子固定化キラル強塩基触媒系の最適化

(東大院理) ○木村友哉・山下恭弘・小林修

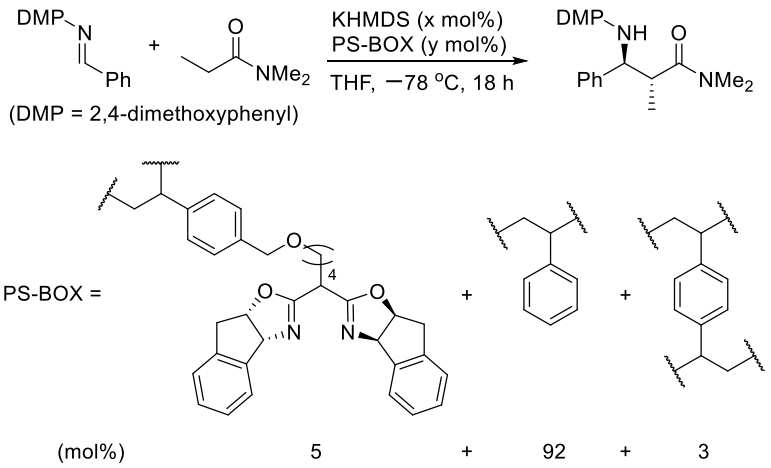
Optimization of Immobilized Chiral Strong Base Catalyst

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Tomoya KIMURA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI,

Recently, a chiral strong base catalyst system using a potassium salt of optically active bisoxazoline as a ligand was developed and applied to asymmetric Mannich reactions in our laboratory[1]. Furthermore, we reported immobilization of this strong base catalyst system on a polymer last year[2]. The asymmetric Mannich reaction using the immobilized catalyst system proceeded with high yield and selectivity, but there was concern that the amount of bisoxazoline immobilized in the polymer determined by elemental analysis might not match the amount of bisoxazoline that actually worked in the Mannich reaction. Here, we report at first the optimization of the catalyst system based on a loading amount determined by ICP measurement whose target is the metal ion bound to bisoxazoline in the polymer, and next further optimization of immobilization conditions such as ratio of monomer and reaction conditions of heterogeneous Mannich reaction aiming at further improvement of catalytic activity.

Keywords: Immobilized Catalyst; Strong Base; Enantioselective; Mannich Reaction; Metal Salt Ligand

これまでに我々は、光学活性ビスオキサゾリンのカリウム塩を配位子として用いたキラル強塩基触媒系を開発し、低酸性単純アミドの不斉 Mannich 反応へ適用している[1]。また先の年会において、この強塩基触媒系の高分子上への固定化について報告した[2]。固定化触媒系を用いた不斉 Mannich 反応は高収率かつ高選択的に進行したが、元素分析により求められるポリマー内に固定化されたビスオキサゾリンの量と、実際に Mannich 反応で機能するビスオキサゾリンの量とが一致しないのではないかという懸念が生じた。そこで本研究では、まずポリマー内のビスオキサゾリン分子に金属イオンを結合させ ICP 測定によって間接的に定量を行い、その値を元に触媒系の最適化を行った。次に、この固定化触媒系のさらなる活性の向上を目指し、重合時のモノマーの比率など固定化条件の最適化および不均一系不斉 Mannich 反応の条件最適化を行った。本発表ではその詳細を報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5598.
2) 日本化学会第101春季年会 A20-3am-15

© The Chemical Society of Japan