

## 芳香環修飾を施した単層カーボンナノチューブを用いる固定化キラルスカンジウム触媒の開発

(東大院理) ○田中理史・北之園拓\*・山下恭弘・小林修\*

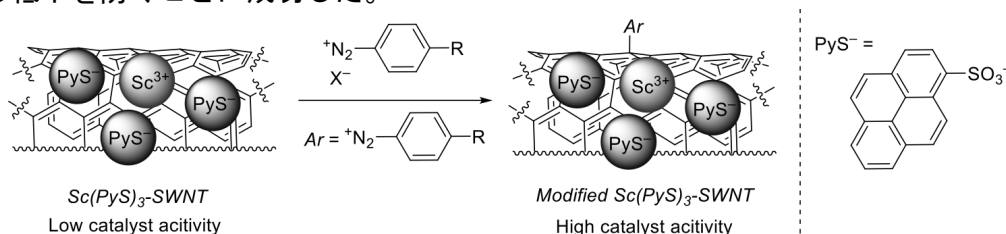
Development of chiral Scandium Catalysts Supported on Aryl-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Satoshi TANAKA, Taku KITANOSONO,\*  
Yasuhiro Yamashita, Shū KOBAYASHI\*

Recently, chiral Lewis acid-catalyzed reactions in water have gathered attention because of unique reactivity that is not achieved by reactions in organic solvents.<sup>1</sup> However, recovery and reuse of Lewis acid catalysts in water are challenging. In catalytic asymmetric reactions, covalent methods of immobilization often have problems, such as additional synthesis and decrease of activity and enantioselectivity. To develop an active scandium catalyst as water-compatible Lewis acid, a non-covalent immobilization with single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was developed. The catalyst was successfully recovered and reused without adding a chiral ligand in the next run. In order to get higher activity, surface of SWNT was modified by using aryl diazonium salts.<sup>2</sup> When the surface of SWNT was modified by aryl groups, improvement of catalyst activity and reuse of catalysts were achieved.

**Keywords:** Immobilization, Asymmetric synthesis, Reaction in water, Lewis acid catalyst, Single-walled carbon nanotubes

水中不斉ルイス酸反応は有機溶媒と比べ、特異な選択性を発現するため近年注目を集めている<sup>1</sup>。しかし、不斉触媒の回収、再使用は未だ難しく、水中反応の抱えている課題の一つである。不均一系不斉触媒反応における配位子と担体の共有結合的固定化は、合成の手間、及び触媒構造の変化に起因する低収率、低立体選択性の問題を持つ。そこで、単層カーボンナノチューブ(SWNT)を用いた  $\pi$ - $\pi$  相互作用を利用する非共有結合的担持法によって、水中不斉スカンジウム触媒を開発した。不斉配位子を固定化することなく触媒の回収、再使用を実現したものの、さらなる活性を得るために改良を試みた。カーボンナノチューブを分散させる技術である表面修飾に着目し、カーボンナノチューブ表面にジアゾニウム塩による芳香環修飾<sup>2</sup>を施すことで、触媒活性の低下を防ぐことに成功した。



- 1) Kitanosono T.; Kobayashi S. Water-Compatible Chiral Lewis Acids in *Chiral Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2017**, 299-344.
- 2) C. A. Dyke, J. M. Tour, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 812-817.