

# 高負電荷ゲルマノタングステートによるアルコールの高効率アシル化反応

(東京大) ○菅原紘成・佐竹直人・鎌田慶吾・水野哲孝

アルコールのアシル化反応は有機合成化学において広く用いられる重要な反応であり、生成物のエステルは溶媒、可塑剤、香料等として有用です。カルボン酸とアルコールからのエステル合成は高い反応温度などの厳しい反応条件が必要であるのに対し、無水カルボン酸やエノールエステル等のアシル化剤によるアルコールのアシル化反応は温和な条件下で進行します。これまでに様々な酸または塩基触媒系が研究されていますが、アシル化剤有効利用率 100%となる高性能な触媒の開発が望まれています。

無機酸化物触媒の塩基点を高度に制御することは極めて困難です。一方、前周期遷移金属からなるアニオン性金属酸化物クラスターのポリオキシメタレートでは、構成元素や対カチオンを変化させることで、その化学的・物理的性質を原子・分子レベルで制御可能です。また、活性点の構築も可能です。このような特徴を有するため、ポリオキシメタレートは酸・酸化物触媒として広く用いられてきましたが、塩基触媒としてはほとんど研究されていませんでした。我々はポリオキシメタレートの塩基性に着目し、これまでに-6 価のゲルマノタングステートが塩基触媒反応の一つである Knoevenagel 縮合反応に高活性を示すことを報告しました。しかし、このゲルマノタングステートはアルコールのアシル化反応にはほとんど活性を示しません。サイズが同じポリオキシメタレートでは、負電荷が大きいほど酸素原子の電荷密度が大きくなり塩基性が強くなります。そこでより大きい負電荷を有する-7 価のゲルマノタングステートを合成することができれば、触媒活性の飛躍的向上が期待されます。

本研究では、非水条件下で-7 価のゲルマノタングステートの合成に初めて成功しました。塩基触媒反応に対する活性は、負電荷が-6 価から-7 価に増加することで大幅に向上しました。また、アルコールのアシル化反応に対し高い触媒活性を示し、温和な反応条件下でも種々のアルコールが効率的にアシル化されることを見出しました。

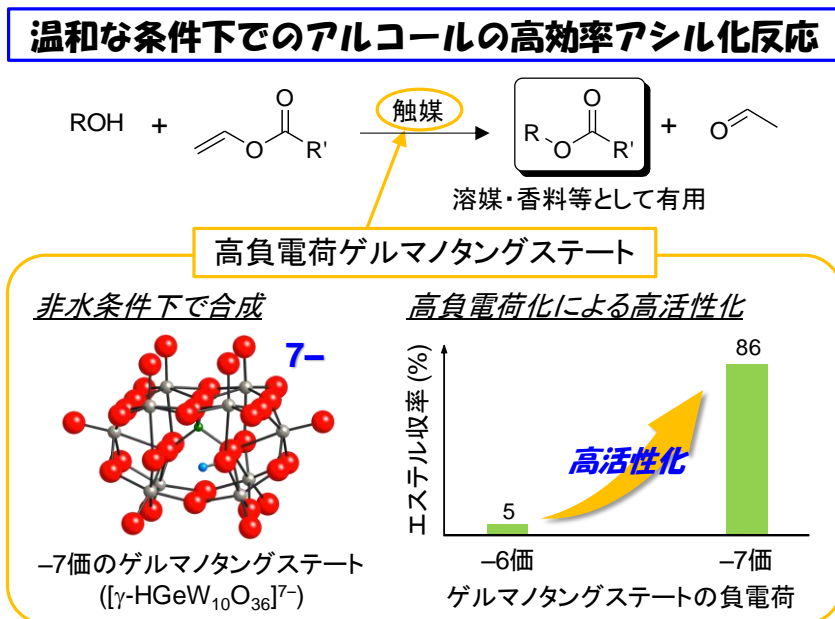


図 1. 本研究の概略図。