

# シリカ表面固定化不斉 Cu-BOX 錯体触媒の設計と不斉 Diels-Alder 反応 - 表面の有機官能基修飾による不斉誘起 -

東京大学大学院理学系研究科化学専攻  
田中里佳・ 唯美津木・ 岩澤康裕

不斉合成触媒は医薬・農薬合成などの分野で必須であるが、不斉配位子の合成を中心とした均一系触媒の設計が主であり、工業的に有利な不均一系における一般的な不斉触媒調製法は確立されていない。均一系不斉錯体触媒では、かさ高い不斉配位子を用いて活性金属種近傍の空間を不斉選択的に立体制御し高い不斉選択性を実現しているが、不均一系表面で同様の方法では触媒活性が低下してしまい、一般的に不斉選択性も低い。我々は、不斉 Cu-BOX 錯体のシリカ表面への固定化とその表面の有機官能基修飾を組み合わせ、不斉 Diels-Alder 反応に高い不斉選択性を示す新規固定化不斉錯体触媒を設計した。不斉を有さないアキラルな有機官能基による表面修飾が、固定化 Cu-BOX 錯体の不斉選択性を著しく増加することを初めて見出した。

固定化 Cu-BOX 錯体の調製及び表面修飾は、図 1 のように行った。シリカ表面に固定化した BOX 配位子に Cu を配位させて固定化 Cu-BOX 錯体 **5** を調製した。表面修飾固定化触媒 **6** は、有機官能基を有するシランカップリング剤で BOX 配位子を固定化したシリカ表面を修飾して調製した。IR, NMR, XPS, ESR, XAFS により、**5**, **6** の構造が同じであることを確認した。

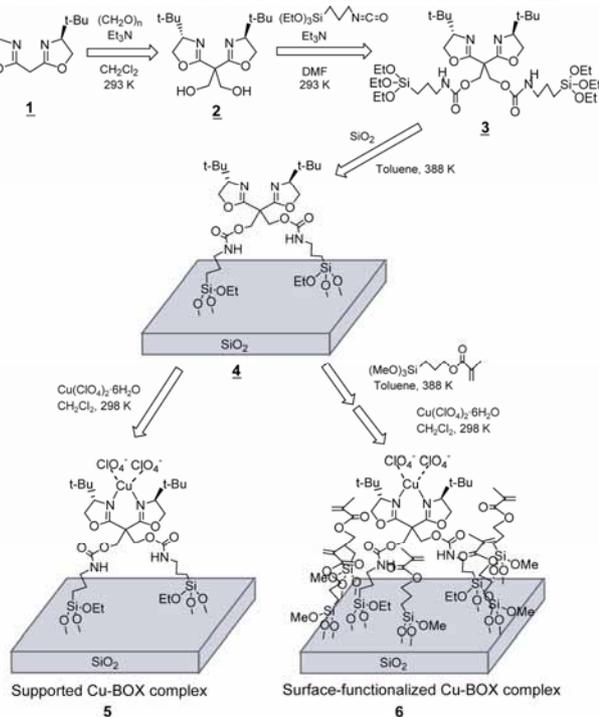


図 1 固定化・表面修飾 Cu-BOX 錯体の調製

Cyclopentadiene と 3-acryloyl-2-oxazolidinone の不斉 Diels-Alder 反応を行ったところ、均一系錯体  $\text{Cu}(\text{BOX})(\text{ClO}_4)_2$  は活性 (conv. 4%, 1 h)、不斉選択性 (ee (S) 5%) とともに低かった。一方、固定化 Cu-BOX 錯体 **5** は、均一系錯体よりも活性が高く 1 h で 61% の転化率を示したが、不斉選択性は 15 ee% であった。メタクリル側鎖を有する(h)による表面修飾錯体 **6** では、不斉選択性が **5** に比べて飛躍的に向上し、表面修飾シランカップリング剤の表面密度が最大であるとき最も高い不斉選択性 65 ee% を示した。(h) を表面に固定化せずに、固定化錯体 **5** の反応溶液に添加したが、不斉選択性の増加は見られなかったことから、表面修飾剤の表面固定化が不斉誘起に必要不可欠であることがわかった。他の修飾剤では、顕著な不斉誘起効果が見られず(図 2)、表面に固定化されたメタクリル側鎖が固定化 BOX 配位子と水素結合して不斉部位のかさ高さを立体選択的に増すことで、表面でより不斉選択的な新規会合体が形成されたものと考えられる。アキラルな分子でも、表面の反応場を利用することにより、不斉誘起が可能であることを示しており、表面での不斉反応場の構築法として展開が期待される。

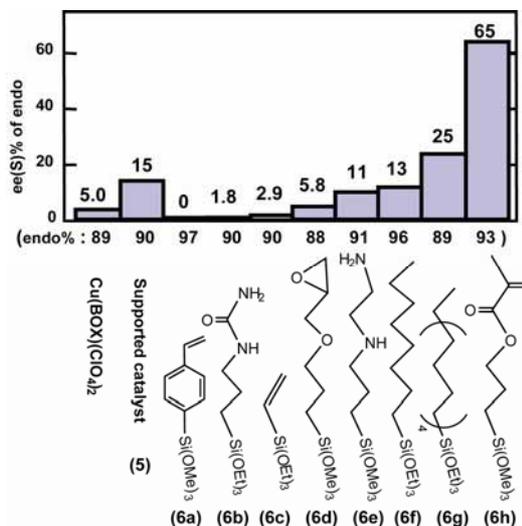


図 2 Diels-Alder 反応の不斉選択性