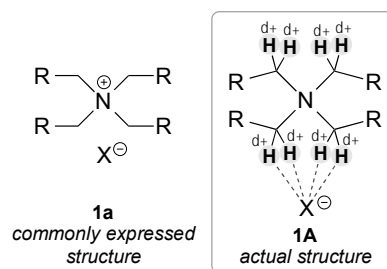


テトラアルキルアンモニウム塩の新たな可能性：
水素結合供与型触媒としての利用
A New Dimension of Tetraalkylammonium Salt Catalyst:
Hydrogen-Bonding Catalysis

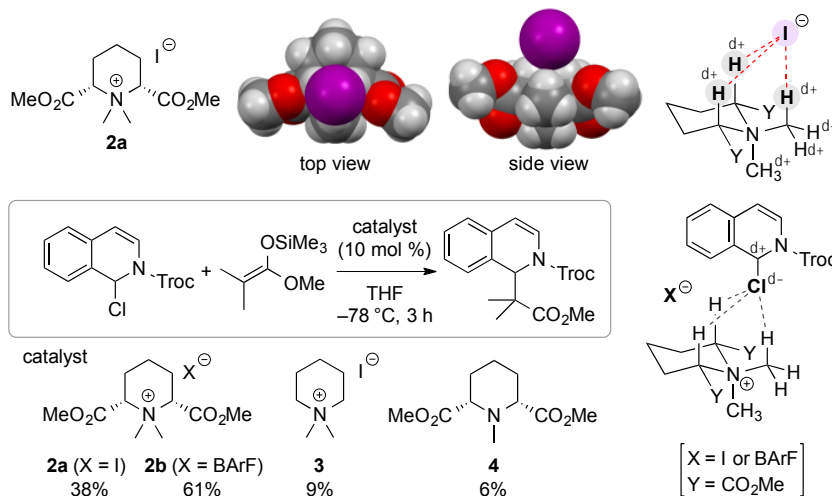
金子詩歩¹、劉詩堯¹、熊田原佑亮¹、福田藍梨¹、丸岡啓二²、白川誠司¹
(長崎大院水・環¹、京大院理²)

テトラアルキルアンモニウム塩は、相間移動触媒として活用され、数多くの実用的有機合成反応を実現してきた。最近では、キラルアンモニウム塩を不斉触媒として用いた反応開発が活発に行われている¹。テトラアルキルアンモニウム塩の構造は、一般に **1a** のように表される。しかし実際の構造は、正電荷が α -水素上に非局在化し、この α -水素がアニオン性部位と水素結合を形成した **1A** のような構造をとることが、結晶構造や計算結果から明らか



らかにされている。本研究では、テトラアルキルアンモニウム塩の新たな可能性として、 α -水素の特性を活用した水素結合供与型触媒としての利用に着目した。水素結合供与型触媒としての側面を引き出すための分子デザインとして、六員間構造を有するピペリジンを母骨格とし、 α -水素の酸性度を高める目的でエステル部位を導入した(触媒 **2a**)。X 線結晶構造解析の結果、**2a** の α -水素がカウンターアニオン(I⁻)と水素結合を形成していることが明らかになった。**2a** の水素結合供与型触媒としての能力を確かめるため、イソキノリン誘導体のマンニッヒ型反応に適用した。

その結果、**2a** を添加することで反応が促進されることが確認できた。一方、エステル部位を持たない **3** や第三級アミン **4** を触媒とした場合、反応の加速はほとんど見られない。さらに、触媒 **2a** のカウンターアニオンを非配位性のアニオン(BArF⁻)へと置き換えることで(触媒 **2b**)、触媒活性が向上した²。



<参考文献>

- 1) Kaneko, S.; Kumatabara, Y.; Shirakawa, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, (DOI: 10.1039/C5OB02446C).
- 2) Shirakawa, S.; Liu, S.; Kaneko, S.; Kumatabara, Y.; Fukuda, A.; Omagari, Y.; Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15767–15770.

発表者紹介

氏名 金子 詩歩 (かねこ しほ)
所属 長崎大学大学院水産・環境科学総合研究科
学年 修士課程 1 年
研究室 グリーンケミストリー研究室

