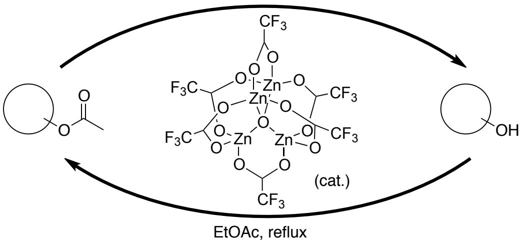
亜鉛四核クラスター触媒を用いた脱アセチル化反応と添加剤の効果

Tetranuclear Zinc Cluster-Catalyzed Deacetylation and Additive Effects

<u>安倉 和志</u>, 大嶋 孝志（九大院薬・CREST）

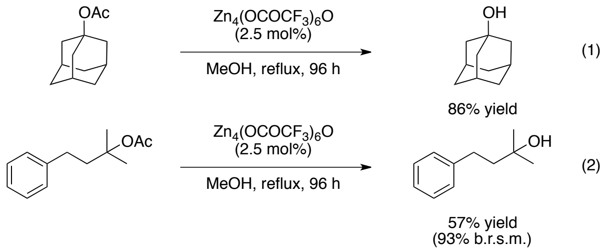
林 結希子, 前川 雄亮, 岩﨑　孝紀, 真島 和志（阪大院基礎工・CREST）

Scheme 1.

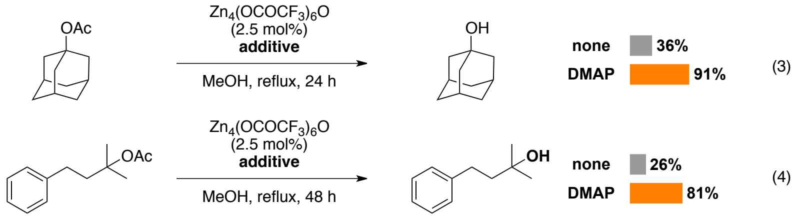


我々はこれまでに、分子内に 4 つの亜鉛イオンを有するトリフルオロ酢酸架橋亜鉛四核クラスター触媒を開発しており、これがエステル交換反応等に対し高い触媒活性を示すことを見出している [1]。またこれを応用し、溶媒に酢酸エチルを用い、これをアセチル化剤として用いる触媒的アセチル化反応の開発にも成功している [2]。

今回我々は、同触媒がアルコール溶媒中でも高い触媒活性を示すことを利用し、用いる溶媒をメタノールに変更することで、今度はアセチル化反応の逆反応である脱アセチル化反応が効率的に進行することを見出だした (Scheme 1)[3]。本触媒系は立体の嵩高さから反応性の乏しい三級アルコールのアセチル化体を、高収率で脱アセチル化することが可能であり、さらに脱アセチル化反応に広く用いられる塩基性条件下において脱離反応が進行してしまう基質においても、そのような脱離反応を起こすことなく脱アセチル化が進行することを見出した (eq. 1 and 2)。



一方、本触媒系におけるエステル交換反応では、触媒量のアミンまたは含窒素芳香環化合物を添加することで劇的な加速効果が発現することを見出している [4]。そこで今回この添加剤の効果を上記の脱アセチル化反応に応用したところ、本触媒系においても顕著な反応の加速効果が確認され、収率を大幅に向上させることに成功した (eq. 3 and 4)。



＜参考文献＞

1）Ohshima, T.; Iwasaki, T.; Maegawa, Y.; Yoshiyama, A.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2944. 2) Iwasaki, T.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Synlett* **2009**, *10*, 1659. 3) Iwasaki, T.; Agura, K.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11567. 4) Maegawa, Y.; Ohshima, T.; Hayashi, Y.; Agura, K.; Iwasaki, T.; Mashima, K. *submitted*.

発表者紹介

氏名	安倉 和志（あぐら かずし）
所属	九州大学大学院薬学研究院
学年	博士後期課程 1 年
研究室	病態分子認識化学分野（大嶋研究室）