

Catalytic Asymmetric Hydrolysis: Asymmetric Hydrolytic Protonation of Enol Esters Catalyzed by Phase-Transfer Catalysts

Yamamoto, Eiji
Department of Chemistry, Kyushu University

Nagai, Ayano
Department of Chemistry, Kyushu University

Hamasaki, Akiyuki
Department of Chemistry, Kyushu University

Tokunaga, Makoto
Department of Chemistry, Kyushu University

<https://hdl.handle.net/2324/19809>

出版情報 : Chemistry : A European Journal. 17 (26), pp.7178-7182, 2011-05-12. WILEY-VCH Verlag
バージョン :
権利関係 :



人工触媒を用いた不斉エステル加水分解反応に初めて成功

概要

理学研究院 徳永教授らのグループは、人工触媒を使うことによる、カルボン酸エステルの加水分解反応での鏡像異性体の作り分け（不斉合成）に、初めて成功しました。これまでは、微生物や酵素などの生体触媒を用いないと、この反応を行うことは不可能と言われていました。一方、人工的にエステル加水分解を行う方法として酸や塩基を使う方法が知られてきましたが、鏡像異性体を認識すること（不斉合成）は不可能でした。

人工触媒は、生体触媒に比べ、コストや安定性、生産性に優れている利点があり、また今回、簡単な方法で塩基によるエステル加水分解を不斉反応に適用できることを明らかにしたので、今後の発展が期待されます。この成果は2011年5月12日付けで *Chemistry-A European Journal* の電子版に報告されています。

背景

カルボン酸エステルの加水分解反応は、工業的にも研究の場でもよく用いられる有用な合成反応です。また、生体に対する作用が異なる「鏡像異性体」を作り分ける（不斉合成）ためにも頻繁に用いられており、工業化例も多数あります。しかし、触媒として用いることができるのは、微生物やそこから精製した酵素などの生体触媒に限られていました。

内容

徳永教授らのグループは、エステルの塩基加水分解が速く進行することに着目しました。しかし、塩基加水分解に用いられる、水酸化カリウムのような単純な塩基では、立体を識別できる形がなく鏡像異性体の作り分けができません。そこで、エステル等の加水分解を受ける物質を有機溶媒に溶かし、水酸化カリウムの水溶液と分離させ、反応が進まない条件を設定しました。そこに鏡像異性体を区別でき、かつ有機溶媒にも水にも溶ける相間移動触媒（シンコナルカロイド由来の四級アンモニウム塩）を触媒として加えることで、反応を進行させ、かつ鏡像異性体の識別を可能にしました。今回はエノールエステルを用いましたが、最高 95% の選択性で一方の鏡像体を得ることができました。（エノールエステルの不斉加水分解に成功しました。）

効果

カルボン酸エステルの加水分解反応の触媒として、生体触媒（酵素）が専ら利用されてきました。しかし、酵素は安定性が低く、また分子量が数十万から週百万と大きいため単位重量当たりの活性が低い（生産性が低い）等の問題があります。その一方で、分子量が数百程度の人工触媒は、酵素のような余分な構造を持たないため、高い安定性と生産性が得られます。

今後の展開

エステルの加水分解は工業的な実施例も多いため、より広範囲の化合物の加水分解に有効な触媒を探索し、実用化を目指します。塩基によるエステル加水分解という簡単な反応で立体制御が可能なことを明らかにした意義は大きく、今後、さまざまな化合物や相間移動触媒を試すことができます。

【お問い合わせ】

大学院理学研究院教授 徳永 信

電話：092-642-7528

FAX：092-642-7528

携帯：090-6166-8157

Mail：mtok@chem.kyushu-univ.jp