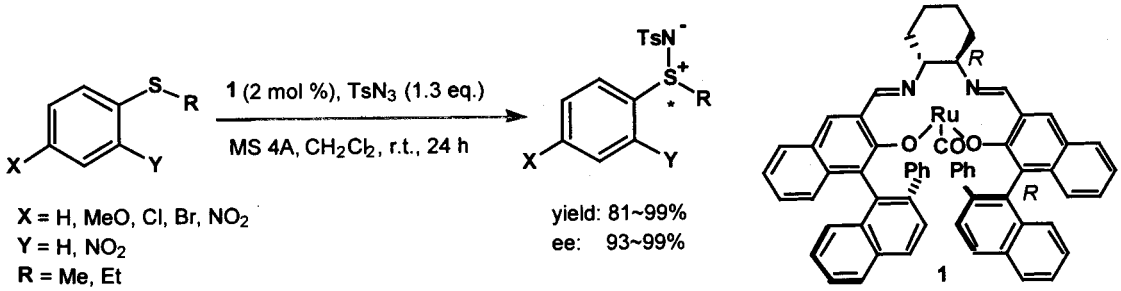
１００１　キラルなサレンルテニウム錯体を用いる触媒的不斉スルフィミド化反応

九大院理○村上正和・内田竜也・香月　勗

キラルなスルフィミドは、キラルなスルフォキシドと同様に不斉補助剤さらには不斉配位子としての有用性が期待されており、その効率的な不斉合成法の開発が求められている。　最近有用なジアステレオ選択的合成法が開発されつつあるが、スルフィドのエナンチオ選択的な触媒的イミド化には選択性の向上やイミド化剤の選択などに関していくつかの改良すべき点がある。　我々はこれまでに、キラルなサレンマンガン錯体を触媒に用いて不斉スルフィミド化で良好なエナンチオ選択性を達成することができた。　しかしこの反応では、イミド化剤として原子効率の低い PhI=NTs を用いる必要があること、至適触媒が基質上の置換基の性質に大きく依存することと等、解決すべき課題を残していた。

今回、キラルなサレンルテニウム錯体 **1** を触媒に用いることにより、入手容易なアリー
きるアリー　　($ArSO_2N_3$) をイミド化剤として利用できることを見い出した。　しかも基質がアルキルアリー
ルフィドの場合には、アリー　　93% ee 以上の高エナンチオ選択性を達成することができた。　反応条件もモレキュラーシーブス存在下で室温と温和であり、スルフィミドの化学収率も 81~99%と良好である。　さらに、本反応の副生成物は窒素のみであり、従来法に比べて原子効率を大幅に改善することができた。

ジアルキルスルフィドの反応には未だ改良の余地があるものの、従来の不斉イミド化の問題点の多くを解決することができた。

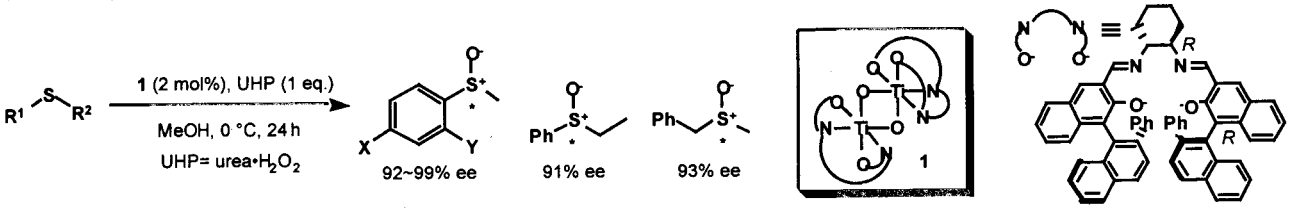


１００２　キラルなサレンチタン錯体と過酸化水素を用いるスルフィドの触媒的不斉酸化反応

九大院理○斉藤文内・香月　勗

キラルなスルホキシドは、天然物中に見出されているほか、不斉補助剤としても有機合成上非常に有用である。　このため、その効率的な合成法の開発に向けて活発な研究が行われている。　既に我々は、キラルなビナフチル骨格を有する第二世代サレンマンガン錯体がスルフィドの触媒的不斉酸化反応において高エナンチオ選択性を示すことを報告している。　しかし、この反応は共酸化剤として原子効率の低いヨードシルベンゼンを用いる必要がある。　一方、原子効率の高い過酸化水素を共酸化剤として用いるスルフィドの触媒的不斉酸化反応の報告がいくつかなされているが、いずれの方法も不斉収率が不十分であり、かつ基質の適用範囲に限りがあるなど改善の余地がある。　そこで今回我々は、第二世代サレン配位子の高い不斉誘起能とチタンイオンが過酸化物を活性化する性質に着目し、キラルなサレンチタン錯体と過酸化水素を用いるスルフィドの触媒的不斉酸化反応の検討を行った。

反応条件を詳細に調べた結果、二つの酸素原子で架橋した二量体構造をもつサレンチタン錯体 **1** が、各種アルキルアリールスルフィドの反応で最高 99% ee の高エナンチオ選択性を示すことを見出した。　基質の適用範囲も広く、本触媒系はアリール基上の置換基の有無や性質に依らず高い選択性を与えるほか、ジアルキルスルフィドの酸化にも適用可能である。

本反応では、チタン錯体 **1** と生成するスルホキシドの光学純度の間に顕著な正の非線形効果が見られることから、溶液中では単量体と二量体の間に平衡が存在していることが強く示唆された。　さらに、錯体 **1** の溶液中の構造を ^{1}H NMR 及び FABMS を用いて調べることにより、**1** と過酸化水素から形成される活性種は単量体であり、サレン配位子がシス-β構造をとったペルオキソチタン錯体であることが推測された。

今回開発した反応は、共酸化剤として過酸化水素、溶媒としてメタノールを用いるため、グリーンケミストリーの観点からも極めて有用である。　また、触媒 **1** が空気中でも安定で取り扱いやすく操作性に優れていることも本反応の利点である。