

既に、*R,R*-ジベンゾフラン-4,6-ジイル-2,2'-ビス (4-フェニルオキサゾリジン) (以下 DBFOX/Ph と略称する) のニッケルアクア錯体が、3-クロトノイル-2-オキサゾリジノンとチオールとの反応を効率的に触媒し、高収率、高エナンチオ選択性でチオール共役付加体を与えることを明らかにしてきた。DBFOX/Ph のニッケルアクア錯体が、ニッケルイオン上での配位子交換速度が速やかに起こるため、ニッケルイオンに強く結合する強配位性求核剤として知られているチオールに対して著しく高い耐久性を示し、上記の反応を可能にしたと思われる。

この顕著な耐久性は DBFOX/Ph 錯体構造の高い化学安定性に起因すると考えられるので、新たに各種 DBFOX/Ph の亜鉛錯体を調製し、その単離性、安定保存の可能性、ニトロ環状付加における触媒活性を調べた。亜鉛(II) 臭化物塩、ヨウ化物塩、過塩素酸塩、トリフラート塩、テトラフルオロホウ酸塩などは、アニオン配位子の種類によらずいずれも安定な DBFOX/Ph 錯体として単離可能であり、開放系で放置保存しても上記反応における触媒活性の低下は殆ど見られないことが分かった。上記錯体触媒のジクロロメタンに対する溶解性には大きな差異があり、ヨウ化物塩が易溶性であるのに対し、非配位性のアニオンをもつ他の錯体は難溶性であった。なかでも、DBFOX/Ph·Zn(OTf)₂ 錯体は、反応溶媒であるジクロロメタンに対する溶解性が極端に低いにも拘わらず、*N*-ベンジリデンアニリン *N*-オキシドと不飽和アルデヒドとの反応を効率的に触媒して高いエナンチオ選択性を示した。つまりこの反応では、溶媒中に溶け出した微量の錯体が有効な触媒として機能したことになる。この難溶性の錯体触媒を反応溶媒に対して可溶化するために、各種脂溶性の高い置換基を導入したアルコールを添加して反応に用いた結果、効率的な触媒作用が発揮されることが分かった。配位子自身に脂溶性の高い置換基を導入して、有機溶媒に対する溶解性を高めることができれば、顕著に高い触媒活性をもつキラルルイス酸触媒が得られると期待している。