

## 複合金属酸化物を用いる水中での 1,4-付加反応の開発(2)

(東大院理) 北之園 拓・〇岩 颯太・長田 理那・山下 恭弘・小林 修

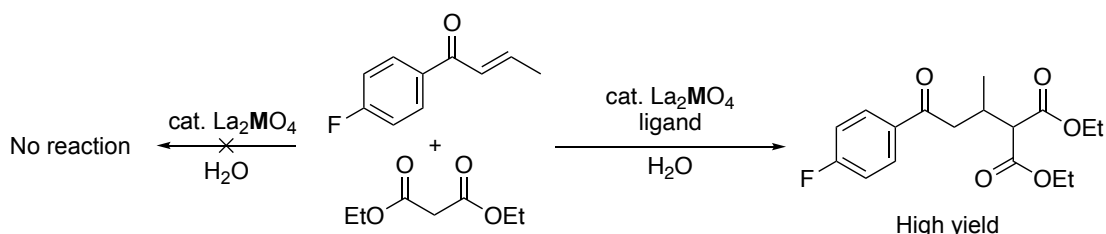
Development of 1,4-Addition Reactions in Water Using Mixed Metal Oxides (2) (School of Science, The Univ. of Tokyo) Taku KITANOSONO, 〇 Sota IWASAKI, Rina OSADA, Yasuhiro, YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Organic reactions in water have attracted much attention by their several advantages.<sup>1)</sup> Recently, our group reported that  $\text{La}_2\text{O}_3$  which possesses both Lewis acid and Brønsted base sites efficiently catalyzed the 1,4-addition reactions in water.<sup>2)</sup> However, the hydrolysis and resulting limited substrate scope were problematic. It was found that  $\text{La}_2\text{MO}_4$  which have layered structures are water-tolerant and have high catalytic activity. In this study, substrate scopes of 1,4-addition reaction in water were expanded using  $\text{La}_2\text{MO}_4$  catalyst.  $\text{La}_2\text{MO}_4$  catalyst did not catalyze the addition of diethyl malonate. However, it was revealed that addition of the ligand gave the desired product in high yield. In this presentation, the recent progress will be reported.

**Keywords:** Reaction in Water; Heterogeneous Catalyst; Lewis Acid-Brønsted Base Hybrid Catalyst; 1,4-Addition Reaction; Mixed Metal Oxide

水中有機反応は、有機溶媒中の反応と比較し、経済性、環境調和性、特有の反応性などの観点から注目されている<sup>1)</sup>。最近当研究室は、酸点と塩基点を有する酸化ランタン(III)が 1,4-付加反応を水中で効率的に触媒することを見出したが<sup>2)</sup>、触媒の加水分解による失活と、それにより適用可能な基質が限定されることが課題であった。

これまでに、我々は、層状構造を有するランタン含有複合金属酸化物  $\text{La}_2\text{MO}_4$  の加水分解への耐性と高い触媒活性、そして結晶構造がそれらの特性に大きく寄与していることを報告している。そこで  $\text{La}_2\text{MO}_4$  を触媒に用いることで水中 1,4-付加反応の基質適用範囲の拡大を目指した。複合金属酸化物触媒や酸化ランタン(III)のみでは反応が進行しないマロン酸ジエチルを基質に用い、配位子の検討を行った結果、特定の配位子を添加することで反応が促進されることを明らかにした。本講演では、これらの検討の詳細について報告する。



1) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 739.

2) Hisada, T.; Osada, R.; Kitanosono, T.; Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 9994.