

Cp*Rh/キラルアニオンハイブリッド触媒による不斉分子内オキシアミノ化反応の開発

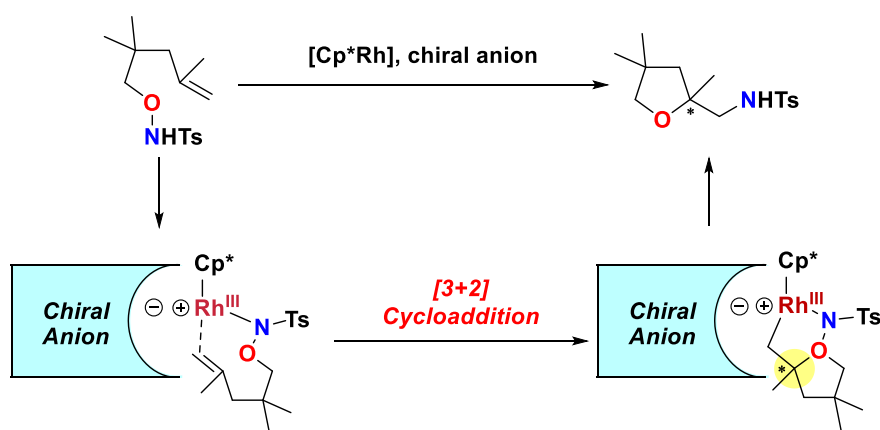
(北大院薬¹・神戸薬大²・名大院工³) ○廣瀬 純平¹・佐竹 瞬¹・波多野 学²・石原一彰³・小島 正寛¹・吉野 達彦¹・松永 茂樹¹

Enantioselective intramolecular oxyamination reaction using Cp*Rh(III)/chiral anion hybrid catalyst (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, ²Kobe Pharmaceutical University, ³Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Jumpei Hirose,¹ Shun Satake,¹ Manabu Hatano,² Kazuaki Ishihara,³ Masahiro Kojima,¹ Tatsuhiko Yoshino,¹ Shigeki Matsunaga¹

Although Cp*Rh(III) catalysts are versatile catalysts for organic synthesis, application of these catalysts for asymmetric reactions remains limited. We recently reported an asymmetric C-H functionalization reaction using a Cp*Rh(III) catalyst hybridized with chiral 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonate (BINSate).¹⁾ During further investigation, we revealed that this hybrid catalyst is applicable to an enantioselective intramolecular oxyamination reaction.^{2, 3)} After optimization of the reaction conditions, we obtained desired products with good enantioselectivity.

Keywords : Asymmetric Catalysis; Rh Catalysis; Chiral Anion; Hybrid Catalyst; Oxyamination

Cp*Rh 触媒は C-H 官能基化反応をはじめとした多様な反応を実現する有用な触媒である。その一方、利用可能な配位場が少なく外部不斉配位子の使用が困難なため、不斉反応への展開は発展途上にあり、新たな手法の開発が急務となっている。これに対し我々は Cp*Rh 触媒とキラルアニオンの協働触媒系による立体制御を報告しており¹⁾、今回本触媒系が不斉分子内オキシアミノ化反応^{2,3)}にも適用可能であることを見出した。条件検討の結果、キラルアニオンとして 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジスルホナート (BINSate) 誘導体を用いることで高エナンチオ選択的に環化生成物が得られた。



1) Satake, S.; Kurihara, T.; Nishikawa, K.; Mochizuki, T.; Hatano, M.; Ishihara, K.; Yoshino, T.; Matsunaga S. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 585.

2) For racemic reaction: Escudero, J.; Bellosta, V.; Cossy, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 574.

3) DFT calculation: Bi, S.; Wang, Y.; Jiang, Y.-Y.; Liu, Y. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *880*, 253.