キラルカチオン性錯体の固定化による不均一系触媒の開発と連続 フロー反応への応用

(東大院理) 〇齋藤 由樹・小林 修

Development of Heterogeneous Catalysts by Immobilization of Chiral Cationic Complexes and Application for Continuous-flow Reactions (School of Science, The Univ. of Tokyo) O Yuki SAITO, Shū KOBAYASHI

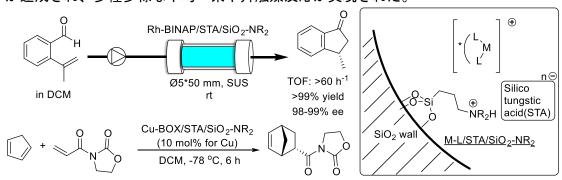
Continuous-flow asymmetric reactions with chiral heterogeneous catalysts are among the most efficient methods to synthesize optically active compounds. However, successful examples are still limited, and a versatile immobilization method is highly desired. We have previously developed chiral heterogeneous Rh catalysts utilizing non-covalent interactions and demonstrated asymmetric hydrogenation under continuous-flow conditions.¹

To demonstrate the versatility of the immobilization method, we have applied this method for asymmetric hydroacylatyion reactions with Rh catalysts and asymmetric Lewis acid catalyses with Cu catalysts. Precise design of the support structure improved the robustness of the catalysts, and various kinds of chiral heterogeneous catalyses were achieved.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Asymmetric catalyst, Rh catalyst, Cu catalyst, Continuous-flow reaction

キラル不均一系触媒を用いる連続フロー不斉合成は光学活性化合物の最も効率的な合成手法の一つであるが、未だその報告例は限定的であり、汎用性の高い固定化手法の開発が強く望まれている。昨年我々は、非共有結合的相互作用を活用するキラルロジウム触媒の固定化法を開発し、得られた不均一系触媒が連続フロー不斉水素化反応において、高活性・高選択性・高耐久性を実現することを報告した¹⁾。

今回我々は本手法の汎用性を向上させるため、本不均一化手法を用いる固定化キラルロジウム触媒による不斉ヒドロアシル化反応の開発・キラル銅触媒による不斉 Lewis 酸触媒反応の開発を行った。特に担体の構造検討により触媒寿命の大幅な改善が達成され、多種多様な不均一系不斉触媒反応が実現された。



94% yield, 94/6 dr, 90% ee

1) Saito, Y.; Kobayashi, S. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 16546.