

キラル不均一 Rh 触媒による連続フロー不斉 1,6-エンイン環化反応の開発

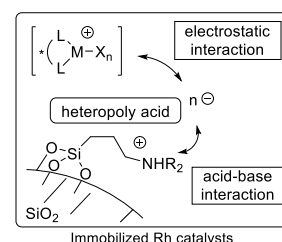
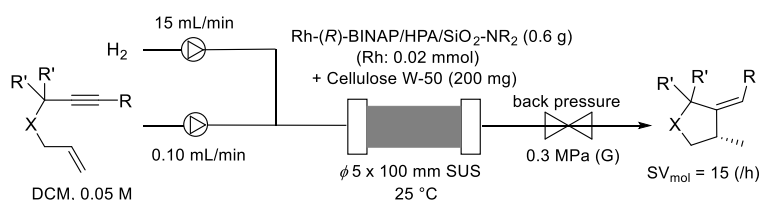
(東大院理) ○佐藤佑樹・齋藤由樹・小林修

Heterogeneous Chiral Rhodium Catalysts for Continuous-flow Enantioselective Cyclization of 1,6-Enynes (Graduate school of science, The Univ. of Tokyo) ○Yuki SATO, Yuki SAITO, Shū KOBAYASHI

Gas-liquid continuous-flow reactions using packed-bed reactors including heterogeneous catalysts are expected to proceed more efficiently than their batch versions because the substrate solution and gas contact with the catalyst directly and independently. However, reported continuous-flow hydrogenations were limited to only functional group transformations, and the development of enantioselective reductive C-C bond formations remains challenging. Herein, we developed continuous-flow enantioselective cyclization of 1,6-enynes using chiral heterogeneous catalysts supported on heteropoly acid/amine-functionalized SiO₂ composites developed in our laboratory.^{1),2)} Heterogeneous catalysts were prepared by mixing cationic Rh complexes and supports. Investigation under continuous-flow conditions revealed that tuning of the structure of heteropoly acids and amines could improve the catalyst performance. A variety of substrates could produce the desired products with quantitative yields and 97% enantioselectivities under optimized reaction conditions without leaching of the Rh catalyst. We also characterized the heterogeneous catalysts by N₂ ads./des. isotherm, solid NMR, and STEM analyses.

Keywords: Chiral Heterogenous Catalyst, Transition Metal Catalyst, Asymmetric 1,6-Enyne Cyclization, Continuous-flow Reaction, Hydrogenation

不均一系触媒を用いた気-液系フロー反応は、基質溶液と気体が直接触媒に接触するため、バッチ反応に比べて効率良く進行すると期待される。しかしながら、これまでに報告されているフロー水素化反応は、官能基変換反応に限定されており、還元的不斉 C-C 結合形成反応のような骨格構築反応は未達成の課題である。今回我々は、当研究室において開発されたヘテロポリ酸/アミン修飾シリカ複合体を担体とする触媒担持法^{1),2)}を用いてキラルカチオン性 Rh(I)錯体³⁾を固定化し、1,6-エンイン化合物の連続フロー還元的不斉環化反応を開発した。フロー条件下触媒構造の検討を行い、担体のヘテロポリ酸・アミン部位の構造が触媒活性の向上に有効であることを見出した。最適条件下、様々な基質に対して、触媒の漏出を抑えながら定量的かつ最大 97% のエナンチオ選択性で目的物が得られることを見出した。また、本触媒のキャラクタリゼーションを窒素吸脱着等温線測定、固体 NMR 測定、電子顕微鏡などを用いて行った。



¹⁾ S. Kobayashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16546. ²⁾ S. Kobayashi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26566. ³⁾ M. Krische *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6174.