

α,β -不飽和カルボン酸誘導体のエナンチオ選択的ラジカルカチオン[4+2]環化付加反応に有効なキラル鉄(III)触媒の設計

(名大院工) ○赤尾 颯斗・片桐 佳・大村 修平・石原 一彰

Design of Chiral Iron(III) Catalyst for Enantioselective Radical Cation [4+2] Cycloaddition of α,β -Unsaturated Carboxylic Acid Derivatives (Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Hayato Akao, Kei Katagiri, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

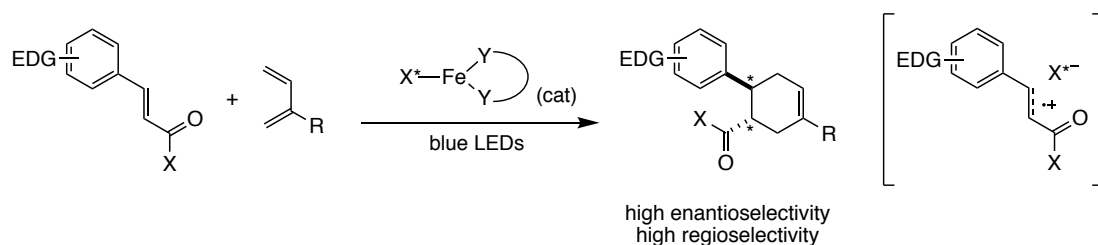
Radical cation [4+2] cycloadditions have attracted attention due to their unique substrate scope and regioselectivity complementary to those of thermal [4+2] cycloadditions¹. Our group has already developed an enantioselective radical cation [4+2] cycloaddition using chiral iron (III) catalysts. However, the use of excess amounts of chiral sources was necessary to achieve the high enantioselectivity, although some of them were not involved in the enantio-determining step.

Based on the reaction mechanism, we succeeded in reducing the amount of chiral source to one-third of that in the previous method by using a chiral iron (III) catalyst consisting of an achiral bidentate dianion and a chiral anion. Furthermore, we applied the newly developed catalyst to [4+2] cycloadducts of α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives with dienes to obtain the desired products in moderate yield with high enantio- and regioselectivity.

Keywords : Radical Cation; [4+2] Cycloaddition; Chiral Iron(III) Salt; Chiral Counter Anion; Dummy Ligand

ラジカルカチオン[4+2]環化付加反応は、熱的[4+2]環化付加反応と相補的な基質適用条件およびレジオ選択性を示す有用性から、これまでに数々の手法が報告されている¹。当研究室では、キラル鉄(III)触媒を用いるエナンチオ選択的ラジカルカチオン[4+2]環化付加反応を開発済みである²。しかし、不斉誘起に関与しない過剰のキラル源を用いている点が課題として残されていた。

反応機構の考察に基づき、我々はアキラルな二座配位性ジアニオンとキラルアニオンからなるキラル鉄(III)触媒を設計することでキラル源の使用量を従来法の 3 分の 1 に削減することに成功した。さらに、新たに開発した触媒を α,β -不飽和カルボン酸誘導体とジエンの[4+2]環化付加体に適用し、目的の生成物を中程度の収率、高エナンチオ選択的、かつ高レジオ選択的に得た。



- 1) T. Horibe, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 107.
- 2) K. Katagiri, S. Ohmura, T. Horibe, K. Ishihara 日本化学会第 102 春季年会(2022)、K307-1pm-03.