

高分子固定化パラジウム触媒を用いた連続フロー式鈴木宮浦反応の開発

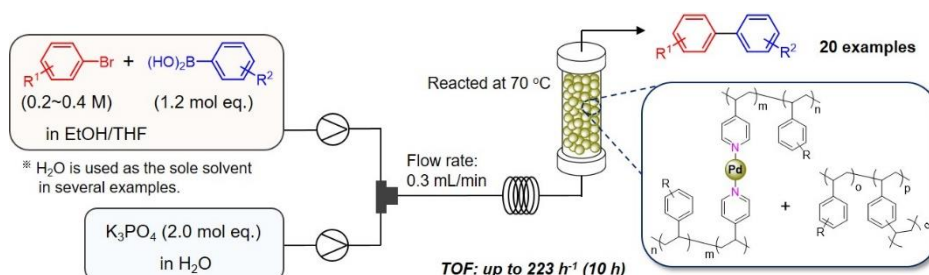
(理研 CSRS) ○Zhenzhong Zhang・大野 綾・山田 陽一

Development of continuous flow Suzuki-Miyaura coupling by using polymeric Pd catalyst (RIKEN CSRS) ○Zhenzhong Zhang, Aya Ohno, Yoichi M. A. Yamada

Switching of transition-metal catalyzed reactions from the traditional batch reactor into the continuous-flow system, in particular for using a packed-bed reactor with a heterogeneous catalyst, is paid attention to as efficient, green, and safe technology. The development of highly functional immobilized catalysts is the central topic in this field. In this work, we prepared copolymers by polymerization of 4-vinylpyridine and styrene derivatives, and the highly dispersed polymeric Pd catalysts were synthesized via molecular convolution of Pd species and the copolymers¹⁾. The prepared Pd catalysts were dispersed in a packed-bed reactor with a polymer material that composed of styrene derivative and divinylbenzene, exhibited high activity and stability under the continuous flow Suzuki-Miyaura reaction conditions, giving several important biphenyl products including the liquid crystal materials and the pharmaceutical compounds in high yield. Besides the traditional organic solvent, we also found water is used as a sole solvent to promote the reaction.

Keywords : Continuous flow system; Suzuki-Miyaura coupling; Polymeric Pd catalyst; Pharmaceutical synthesis

遷移金属触媒を用いた合成反応を、従来のバッチ式反応器から連続生産が可能な触媒充填床反応器に転換することは、効率的で環境に優しく、安全な技術として注目されている。高機能な固定化触媒の開発はこの分野の中心的なテーマである。本研究では、ポリ(4-ビニルピリジン)の主鎖に嵩高いアルキル基置換スチレンを導入し、固定材料である共重合体を調製した。パラジウム種と共重合体との分子もつれ法¹⁾により、高分散型高分子固定化パラジウム触媒を得られた。調製したパラジウム触媒を架橋されたスチレン誘導体の高分子材料に混合し、充填床反応器に充填した。この触媒は、反応中により安定した金属種として反応を促進することが確認された。充填された反応器を用いて、連続フロー式鈴木-宮浦反応を行うことで、液晶材料と医薬品化合物を含めて、様々なビフェニル化合物を長時間かつ効率的に合成された。本触媒は完全水中で反応を促進することも可能である。



1) *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 4687-4698; *ACS Catal.* **2020**, 10, 14410-14418; *JACS Au* **2021**, 1, 2080-2087.