

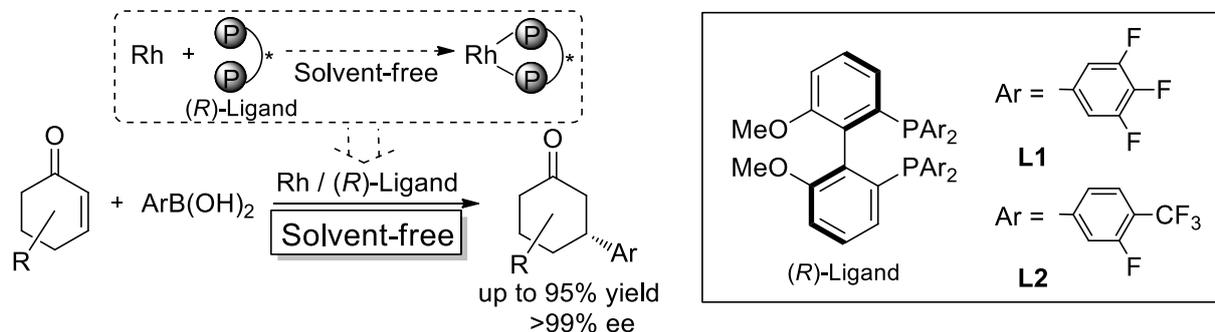


## 均一系不斉 Rh 触媒を用いた無溶媒不斉 1,4-付加反応 Solvent-free asymmetric 1,4-addition using homogeneous chiral Rh catalyst.

郡 宏翔、小綿 凌、是永 敏伸 (岩手大学)

有機合成反応では、化合物や触媒を溶媒に溶解させ均一系で行うのが一般的であるが、有機溶媒は環境や人体に対して有害なものが多いことから、近年では、有機溶媒を用いない無溶媒反応に注目が集まっている。これまでに多くの無溶媒反応が報告されてきたが、無数にある有機合成反応の一部だけに適用できるに過ぎず、すべての有機合成反応を無溶媒反応で実施できるわけではない。中でも均一系金属錯体触媒を用いた反応では、金属と配位子の会合の問題も生じるため難易度が高く、特に不斉触媒の場合には、不十分な金属と配位子の配位状態による反応生成物のエナンチオ選択性の低下が更に難易度を高くするため、不斉金属錯体触媒を用いた高エナンチオ選択的反応を無溶媒中で実施している例は数えるほどしかない。そうした中で、当研究室では自身で開発した MeO-F<sub>12</sub>-BIPHEP (**L1**)<sup>1</sup> や **L2**<sup>2</sup> を有する不斉ロジウム触媒を用いる事で、不斉 1,4-付加反応が無溶媒条件下で進行することを見出したので報告する。

ロジウム触媒による  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンへのアリールボロン酸の不斉 1,4-付加反応は、医薬品などの合成に有用な反応であるが、その反応速度や立体効果は有機溶媒により大きな影響を受けることが知られており、1,4-ジオキサンもしくはトルエン溶媒が最適な溶媒とされている。それに対し、有機溶媒を全く用いない無溶媒条件においても、0.5mol%の[RhOH(cod)]<sub>2</sub> 錯体+同量の(*R*)-**L1**の存在下で2-シクロヘキセノン(液体)とフェニルボロン酸(固体)の不斉 1,4-付加反応を行うと反応は円滑に進行し、収率95%で目的化合物を得ることができた。この反応のエナンチオ選択性は>99% eeであったことと、反応を[RhOH(cod)]<sub>2</sub> 錯体のみもしくは他の不斉配位子と組み合わせて行っても全く生成物は得られなかったことから、無溶媒条件下でもロジウムと(*R*)-**L1**の錯形成は起こり、(*R*)-**L1**が高度な配位子加速効果を発揮し反応が進行したものと示唆された。さらに驚くべき事に、この触媒系は固体-固体系の無溶媒反応でも有効であり、固体のクマリンと固体のアリールボロン酸の反応系でも有機溶媒を加えずにマグネティックスターラーバーで攪拌するだけで、高収率・高エナンチオ選択的に反応生成物を与えた。我々の知る限り、不斉触媒を用いた固体-固体系の無溶媒反応の例は無く、極めて珍しい無溶媒不斉触媒反応を達成することができた。



### <参考文献>

- 1) Korenaga, T.; Maenishi, R.; Hayashi, K.; Sakai, T. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2022.
- 2) Korenaga, T.; Sasaki, R.; Takemoto, T.; Yasuda, T.; Watanabe, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 322.

### 発表者紹介

氏名 郡 宏翔 (こおり ひろと)  
 所属 岩手大学大学院 総合科学研究科  
 理工学専攻 物質化学コース  
 学年 修士1年  
 研究室 有機合成化学研究室

