

ヘテロ官能基を有する新規な NHC 配位子の合成と金触媒反応への応用 (早大先進理工) ○永井 理香子・伊藤 守・柴田 高範

Synthesis of New NHC Ligands with a Heterofunctional Group and Their Application to a Gold-Catalyzed Reactions (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Rikako Nagai, Mamoru Ito, Takanori Shibata

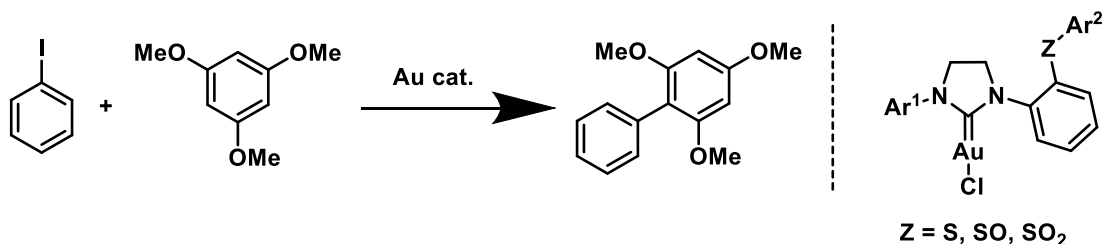
We have developed many synthetic transformations using substrates containing sulfur atom(s). For example, we reported the enantioselective synthesis of sulfur-containing 7-membered ring compounds having a saddle-shaped structure by a [2 + 2 + 2] cycloaddition reaction and the synthesis of axially chiral compounds by consecutive tetrahydro-Diels-Alder reaction. Here, we designed a new NHC ligand with a sulfur-containing functional group that can coordinate to a transition metal.

Catalytic biaryl coupling starting from oxidative addition of iodoarene to a gold (I) complex having a P, N-ligand has been reported where gold (I) / (III) cycle is involved. In this study, we synthesized several new sulfur-containing NHC ligands, converted them to gold (I)-NHC complexes, and examined their different reactivity as a coupling catalyst including condition screening such as silver salts.

Keywords: *N-Heterocyclic Carbene, Gold Catalyst, Coupling Reaction*

当研究室では、硫黄原子を含む基質を用いた反応開発を盛んに行っている。例えば、[2+2+2]付加環化反応による鞍型不斉を有する含硫黄七員環化合物の合成¹⁾や、連続的 tetrahydro-Diels-Alder 反応による軸不斉化合物の合成²⁾である。今回我々は、遷移金属への配位可能な硫黄原子を含む官能基を有する新規 NHC 配位子を設計した。

これまで金(I)/(III)サイクルを経るカップリング反応として、P,N-配位子を有する金(I)錯体を用い、ヨードアレーンの酸化付加を起点とする触媒的ビアリールカップリングが報告されている³⁾。本研究では、様々な新規な含硫黄 NHC 配位子の合成、金(I)-NHC 錯体への変換、さらにカップリング触媒としての反応性の違いや、銀塩などの条件検討を行った。



- 1) Y. Tahara, R. Matsubara, A. Mitake, T. Sato, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4552.
- 2) T. Shibata, A. Sekine, A. Mitake, K. S. Kanyiva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15862.
- 3) A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amougne, D. Bourissou, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 565.