中心不斉および軸不斉をもつP,オレフィン型配位子の開発およびPd触媒を用いたアリル位置換反応への応用

（千葉大院工）○鳥羽 結斗・三野 孝・神田 雄介・矢木 徹・吉田 泰志・坂本 昌巳

Development of P,olefin-type ligands with central and axial chiralities and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reaction

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Yuto Toba, Takashi Mino, Yusuke Kanda, Toru Yagi, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

We previously synthesized P,olefin-type ligands **1** having a cinnamoyl group and chiral amine as a chiral source. In this study, we synthesized compounds **2** with various acryloyl group, and used them as chiral ligands to the Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution reaction of indole.

Comparing ligand **2a** and **2b**, it was revealed that the electron density of the olefin site affected the asymmetric environment. Beside, comparing **2c**-**g**, it was revealed that the factors determining the configuration of product were not limited to the difference in the diastereomers of ligand.

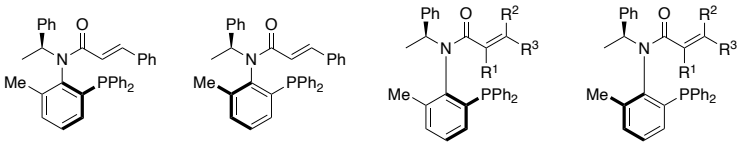
Among the ligands used in this Pd-catalyzed reaction, the (*S*,a*R*)-**2e** with a 3,3-dimethylacryloyl group was found to be the most effective, and the reaction was optimized.

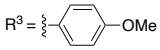
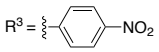
Keywords : Chiral Ligand; P,Olefin Type Ligand; Palladium; Asymmetric Allylic Substitution

これまで当研究室では,シンナモイル基を有しキラルアミンを不斉源とした P,オレフィン型配位子 **1** を合成している [1)]。本研究では,シンナモイル基を様々なアクロイル骨格に変化させた化合物 **2** を合成し,それらを不斉配位子として Pd によるインドールの触媒的不斉アリル位置換反応に適応した。

配位子として **1**, **2a** および **2b** を用いた結果の比較より、オレフィン部位の電子密度は不斉環境に影響を与えることが明らかになった。また、配位子として **2c**-**g** を用いた場合の結果より、生成物の立体を決定する要因が配位子の軸不斉によるジアステレオマーの違いにとどまらないことが明らかになった。

さらに、本反応に用いた配位子の中で 3, 3−ジメチルアクリロイル基をもつ (*S*,a*R*)-**2e** の配位子が最も有効に作用することが明らかになり、反応の最適化を行った。



2a : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = 
2b : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = 
2c : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = Me
2d : R^1 = Me , R^2 = H , R^3 = Me
2e : R^1 = H , R^2 = Me , R^3 = Me
2f : R^1 = H , R^2 = H, R^3 = H
2g : R^1 = H , R^2 = Ph , R^3 = H

1）T. Mino *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 10385-10389.

© The Chemical Society of Japan