

Rh 触媒不斉開環反応による面不斉フェロセニル錯体の触媒的不斉合成

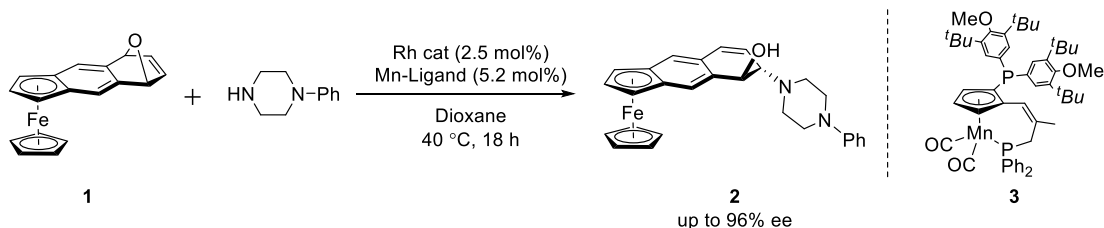
(阪府大院理) ○磯田 隆夢・大矢 直輝・津留崎 陽大・神川 憲

Catalytic Asymmetric Synthesis of Planer-Chiral Ferrocenyl Complexes via Rh-Catalyzed Asymmetric Ring-Opening Reaction (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Takamu Isoda, Naoki Ohya, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

The transition metal complexes with a planer-chirality have been utilized not only for efficient asymmetric templates but also for chiral ligands in the variety of asymmetric organic transformations. However, it has still been limited for successful catalytic enantioselective synthesis of the planer-chiral complexes. Herein, we report rhodium-catalyzed asymmetric ring-opening reactions of prochiral ferrocenyloxabenzonornbornadienes with amine nucleophiles. Thus, ligands were surveyed for screening experiment and we found that the phosphine-olefin ligand based on a planar-chiral cyclopentadienyl manganese complex afforded the product with high yield and enantioselectivity (96% ee, 86%). Other ferrocenyl derivatives were also synthesized and catalytic asymmetric reactions were tested.

Keywords : *Catalytic Asymmetric Synthesis; Planer-Chiral Ferrocenyl Complexes; Rh-Catalyzed Asymmetric Ring-Opening Reaction; Phosphine-Olefin Ligand*

面不斉を有する遷移金属錯体は、効果的な不斉テンプレートであり、また有用な不斉配位子として広く利用されている。しかしながら、その面不斉遷移金属錯体を触媒的不斉合成により効率よく合成した例は、未だに限られている。そこで、今回、我々はプロキラルなフェロセニルオキサベンゾノルボルナジエンを基質とするアミン求核付加によるロジウム触媒不斉開環反応について検討を行った。まず、フェロセン誘導体 **1** に対して、2.5 mol% のロジウム触媒、および 5.2 mol% の様々な不斉配位子を用いて最適な配位子の検討を行った。その結果、面不斉シクロペンタジエニルマンガン錯体を基盤とするホスフィン-オレフィン配位子 **3** を用いた場合に、高い反応性、および立体選択性で対応する面不斉フェロセニル錯体 **2** を合成することに成功した (96% ee, 86%)¹。また、種々のフェロセン誘導体を合成し、触媒的不斉開環反応を行ったのでその結果について報告する。



1. Kamikawa, K.; Teng, Y.-Y.; Jisn, J.-H.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1545-1553.