

光学活性な 1,2-ジアミン骨格をもつテザー型イリジウム錯体の合成と不斉還元触媒機能

(東工大物質理工) ○鈴木 輝哉・吉田 実祈・桑田 繁樹・榎木啓人

Synthesis of Tethered Iridium Complexes with an Optically Active 1,2-Diamine Framework and Their Catalytic Application to Asymmetric Reduction (*School of Materials and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology*)

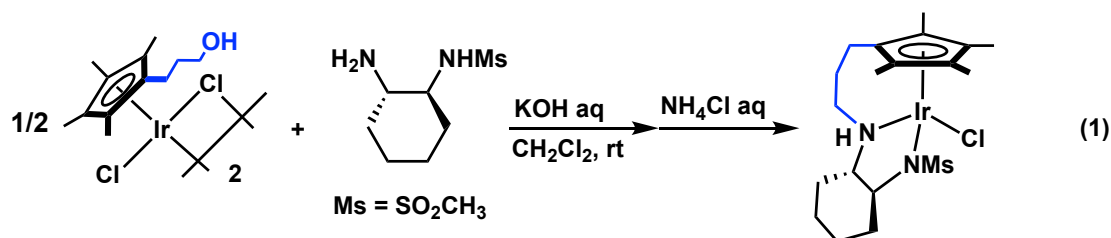
○Teruya Suzuki, Minoru Yoshida, Shigeki Kuwata, Yoshihito Kayaki

Group 8 and 9 metal complexes bearing a chiral amine chelate have been utilized as effective catalysts for asymmetric hydrogen transfer reactions with helps of metal/NH bifunctionality. Among them, a series of tethered complexes with a covalent linkage between the chiral amine and η^6 -arene or Cp* ligands have been developed to show improved catalytic durability and selectivity. In this paper, a new tethered iridium analog derived from 1,2-cyclohexanediamine was synthesized via dehydrative coupling of alcohol and primary amine groups. In application to the catalytic asymmetric hydrogenation of imines, tethered complexes efficiently produced chiral amines and exhibited higher enantioselectivity than the parent non-tethered complexes.

Keywords: Iridium; Chiral Amine; Tethered Complex; Asymmetric Hydrogenation; Imine

金属近傍のキラルなプロテックアミン配位子が反応に直接関与する錯体触媒は、プロトンとヒドリドの授受を鍵とする不斉酸化・還元系に有効である。われわれはこれまで、高い活性と選択性を実現するテザー型錯体として、アレーン環と *N*-スルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン配位子を連結した Ru 錯体¹⁾や類似の 9 族金属錯体²⁾を合成し、その触媒機能を明らかにしている。

今回、新たにシクロヘキサンジアミン (CYDN) から誘導されるテザー型イリジウム錯体の合成に成功した。式 1 に示すように、ヒドロキシプロピル側鎖で修飾したシクロペンタジエニル配位子をもつ Ir 錯体に対し、CH₂Cl₂ 溶媒中、KOH 存在下で *N*-スルホニル CYDN を作用すると、錯体上で脱水カップリングによりテザー鎖を構築することができた。一連のテザー型錯体を鎖状イミン類の触媒的不斉水素化反応に適用すると、触媒濃度 1 mol%、水素圧 3.0 MPa 下、30 °C、17 時間の条件で効率よくキラルアミン生成物が得られた。さらに非テザー型錯体の不斉水素化能力と比較した結果、テザー構造の導入によりエナンチオ選択性が向上することを見いだした。



- 1) A. Matsunami, M. Ikeda, H. Nakamura, M. Yoshida, S. Kuwata, Y. Kayaki, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5213.
- 2) H. Nakamura, M. Yoshida, A. Matsunami, S. Kuwata, Y. Kayaki, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5534.