

## イリジウム錯体とヒドロキシアミド置換アゾリウム塩の反応ならびに触媒的不斉還元反応

(関西大化学生命工) ○市原 諒・松木 俊也・坂口 聡

Reaction of Iridium Complex with Hydroxy-amide Functionalized Azolium Salt and Catalytic Asymmetric Reduction (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Ryo Ichihara, Toshiya Matsuki, Satoshi Sakaguchi

Chiral N-heterocyclic carbene (NHC) ligand acts as an anchor of metal complex due to its strong coordination on a central metal, therefore it is widely used as an auxiliary ligand for homogeneous catalysts. Recently, we reported that a new catalytic system, which consists of a chiral hydroxy-amide-substituted azolium salt **L1** derived from leucine and a cationic  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  complex, promoted the asymmetric hydrosilylation of ketones at room temperature to afford the optically active alcohols with high enantioselectivities.

In this work, we investigated the reaction of the chiral ligand precursor **L1** with readily available  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  or  $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$  in place of  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ . Additionally, the catalytic asymmetric silane reduction of ketones was also performed. A typical result obtained in this study is as follows. After treating the mixture of  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  and  $\text{AgBF}_4$  with **L1** in advance,  $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$  was added, and then the resulting mixture was stirred for a predetermined time (pre-mixed process). Subsequently, propiophenone was reduced under the influence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in MeOH to afford the corresponding optically active alcohol with good stereoselectivity.

**Keywords:** Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; N-Heterocyclic Carbene; Iridium Complex

キラルな含窒素複素環式カルベン(NHC)配位子は、中心金属に強固に配位できることからアンカーとしての役割を果たし、均一系触媒の補助配位子として広く使用されている。我々は、ロイシンから誘導したヒドロキシアミド置換アゾリウム **L1** とカチオン性  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  錯体を組み合わせた触媒系がケトンの不斉ヒドロシリル化反応を室温下で促進し、光学活性なアルコールが高エナンチオ選択的に生成することを報告してきた。

本研究では、取り扱いに注意を要する  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  を利用することなく、入手容易な  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  あるいは  $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$  を用いて、キラル配位子前駆体 **L1** との反応ならびに触媒的不斉還元反応について検討した。その結果の代表的なものを次に示す。 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  と  $\text{AgBF}_4$  の混合物を予め **L1** によって処理した後、 $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$  を添加して所定の時間攪拌した（プレミックス工程）。その後、炭酸カリウムを含むメタノール中でプロピオフェノンの還元反応を行ったところ、対応する光学活性アルコールが良好な立体選択性で得られた。

