

中心不斉および軸不斉をもつ P, オレフィン型不斉配位子の開発およびその利用

(千葉大院工) ○神田雄介・三野 孝・矢木 徹・吉田泰志・坂本昌巳

Synthesis and Application of P,Olefin Type Chiral Ligands with Central and Axial Chirality
(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Yusuke Kanda, Takashi Mino, Toru Yagi, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

In this work, we have developed a chiral P,olefin type ligand **1** having a cinnamoyl group derived from (*S*)-1-phenylethylamine as a central chirality, and applied it to an asymmetric allylic substitution. Herein, we have synthesized amide-phosphines **2a-e** in which the substituent of ligand **1** was changed, and employed them as chiral ligands to investigate the effects of palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution.

Each of the amide-phosphine **2a-e** was separated into two diastereomers at $dr = >20 : 1$. A palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution was carried out using indole as a nucleophile and the obtained amide-phosphines as chiral ligands. Comparing **2a** and **2b**, it was revealed that the electron density of the olefin site affected the asymmetric environment. Beside, comparing **2c-e**, it was revealed that the factors determining the configuration of product were not limited to the difference in the diastereomers of ligand.

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

当研究室では、これまでにシンナモイル基を有しキラルアミンを不斉源としたキラルアミドホスフィン配位子 **1** の開発および不斉アリル位置換反応への応用を行っている。本研究では、配位子 **1** の置換基を変化させたアミドホスフィン **2a-e** の合成と、それらを不斉配位子として利用したパラジウム触媒による不斉アリル位置換反応において、どのような影響を与えるか調査を行った。

アミドホスフィン **2a-e** は 2 つのジアステレオマーをそれぞれ $dr = >20 : 1$ で分離することができ、合計 10 種類のアミドホスフィンを得ることができた。それらを不斉配位子として用いて、インドールを求核剤とする、パラジウム触媒による不斉アリル位置換反応を行った。配位子として **1**, **2a** および **2b** を用いた場合の結果より、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-e** 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。

