



6族 Fischer 型カルベン錯体と後周期遷移金属との協奏機能を活用した分子変換反応の開発

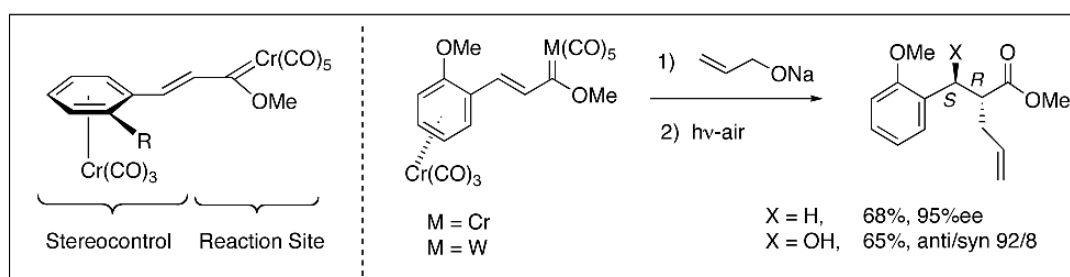
Development of New Molecular Transformation by Group 6 Fischer Carbene Complex and Late Transition Metal

大阪府立大学大学院理学系研究科 神川 憲

1. 二核 α, β -不飽和 Fischer 型カルベン錯体を活用した反応開発

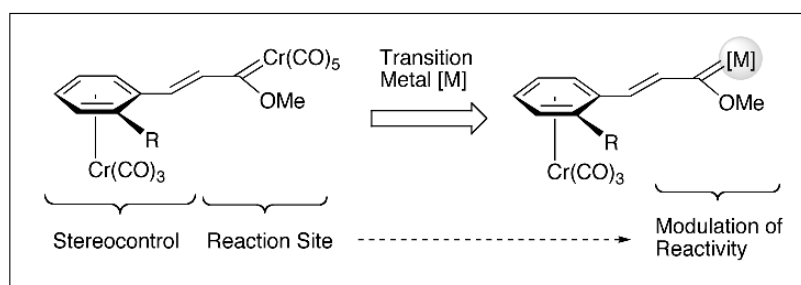
これまで面不斉アレーンクロム錯体と Fischer 型カルベン錯体を併せ持つ光学活性二核 α, β -不飽和 Fischer カルベン錯体の合成を行い、その両方の金属錯体の特性を複合的に活用した立体選択的な有機合成反応の開発を行ってきた。

例えば、この面不斉二核カルベン錯体に対して、アリルアルコキッドを作用させると、 α -アリルエステル体、あるいはアンチアールドール型の α -アリル- β -ヒドロキシエステルをいずれも高い立体選択性で合成できることを報告している。既に報告されている α, β -不飽和単核 Fischer 型カルベン錯体を用いた場合には [1,2]-M(CO)₅ Shift を伴う立体選択的 [3,4]-シグマトロピー転移により β -アリル化生成物が得られるのに対して、面不斉アレーンクロム錯体と Fischer 型カルベン錯体を併せ持つ光学活性二核 α, β -不飽和 Fischer カルベン錯体を用いて同反応を行った場合には、アリル化される位置が異なることがわかった。¹



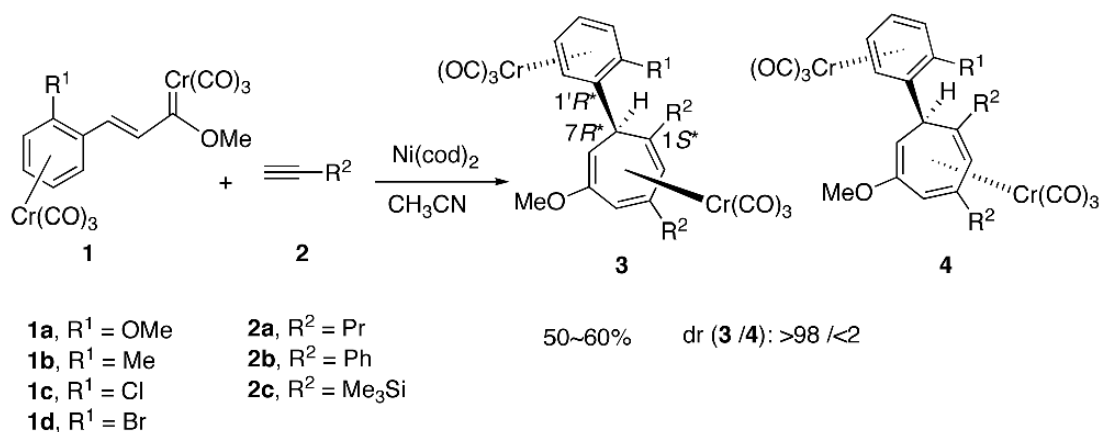
2. 6族 Fischer 型カルベン錯体と後周期遷移金属の協奏機能型反応開発

近年、このような6族の金属カルベン錯体と後周期遷移金属との間でカルベン交換が進行することが報告され注目を集めている。例えば6族金属カルベン錯体に対して、パラジウム触媒を作用させると、系中でパラジウムカルベン種が生成し、さらに2量化することで、トランス4置換オレフィンが得られるという報告を契機に、その後、Cu, Ni, Rh でカルベン交換に成功した例が相次いで報告され、それぞれの金属の性質を複合的に活用したユニークな有機合成反応が開発されている。そこで、面不斉二核 α, β -不飽和 Fischer カルベン錯体と後周期遷移金属とを組み合わせることで、初めて可能となる立体選択的有機合成反応に展開することを目的として検討を行った。この様な計画のもと、まず、面不斉二核カルベン錯体とアルキンとの反応を検討した。一般に、 α, β -不飽和カルベン錯体とアルキンとの反応を行うと、Dötz 反応が進行し、この場合、ビアリール

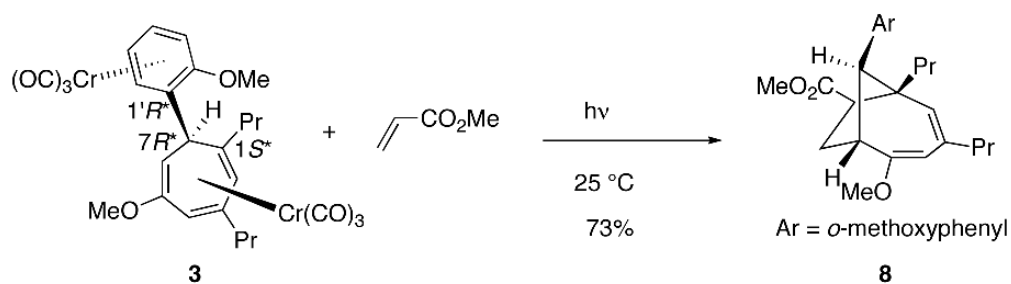
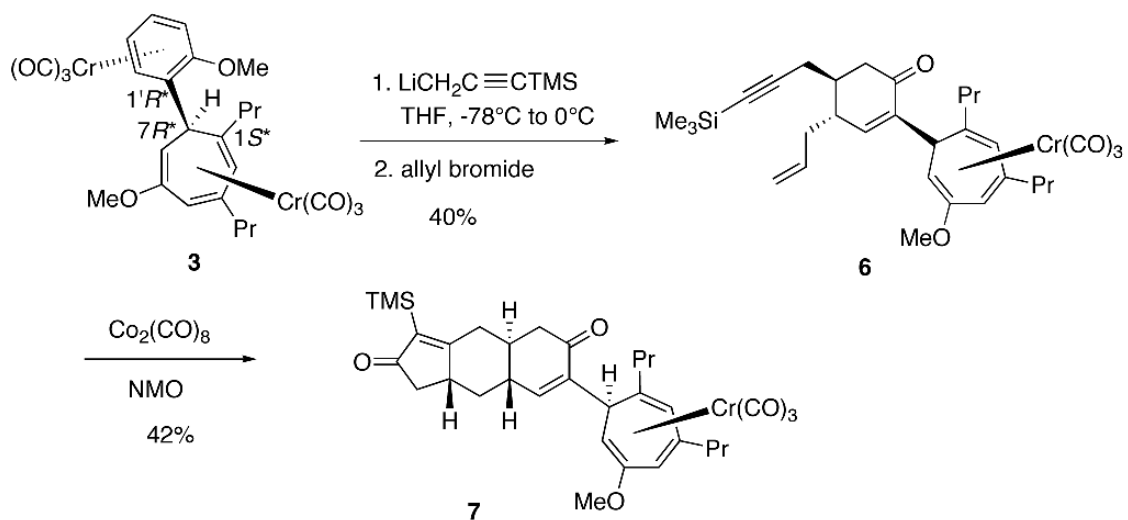


ビスクロム錯体 that can be obtained is expected. In response to this, in this reaction system, adding a stoichiometric amount of Ni(cod)₂ to the reaction system and carrying out the reaction, it was found that a very different single product was obtained. X-ray analysis confirmed the structure of this complex.

体は、新たに生成したヘプタトリエンクロム錯体とからなる二核錯体であり、さらに、ベンジル位に中心不斉を、ヘプタトリエン環には面不斉を有する錯体であり、それらを高い選択性で得ることに成功した。



しかしながら、この発見からしばらくの後、独自に Barluenga グループから同様の反応が先に報告²があったために新規反応として報告するに至らなかったが、面不斉を活用しベンジル位に中心不斉及びヘプタトリエン環に新たに生じる面不斉を立体選択的に合成することに成功しているため、さらに面不斉 α,β -不飽和二核カルベン錯体を用いた立体選択的な環化付加反応について検討を行った。³ 生成した環化付加体にはアレーンクロム錯体とヘプタトリエンクロム錯体にもとづく2つの面不斉が存在する。そこで、それぞれの面不斉に由来する立体選択的な変換反応をおこなうことを計画した。まず、アレーンクロム錯体側の面不斉を利用し、芳香族への立体選択的な求核付加反応を検討した。そこで、この面不斉二核錯体に対して、TMS プロパルギルリチウムを作用させたところ、メキシ基のメタ位に、かつクロムトリカルボニルの *exo* 側から位置及び立体選択的に求核付加が進行し、続いてアリルブロマイドでトラップすると、トランスに両置換基が導入されることで、新たに生成する2つの中心不斉が制御された単一の付加体 **6** を得ることができた。さらに、分子内に存在するこれらの多重結合を足がかりに Pauson-Khane 反応を行うと、さらに新たに生じる1つの不斉点が制御されたジケトン体 **7** を単一のジアステレオマーとして得ることができた。一方、ヘプタトリエン環の面不斉を利用した立体選択的な光環化反応の検討を行った。そこで、この二核錯体に対して、アクリル酸メチルを照射下反応させると、ヘプタトリエン環に配位した Cr(CO)₃ を足がかりに同じ側から [6+2] 型の光環化反応が位置及び立体選択的に進行し、生成物を単一のジアステレオマーとして得ることができた。



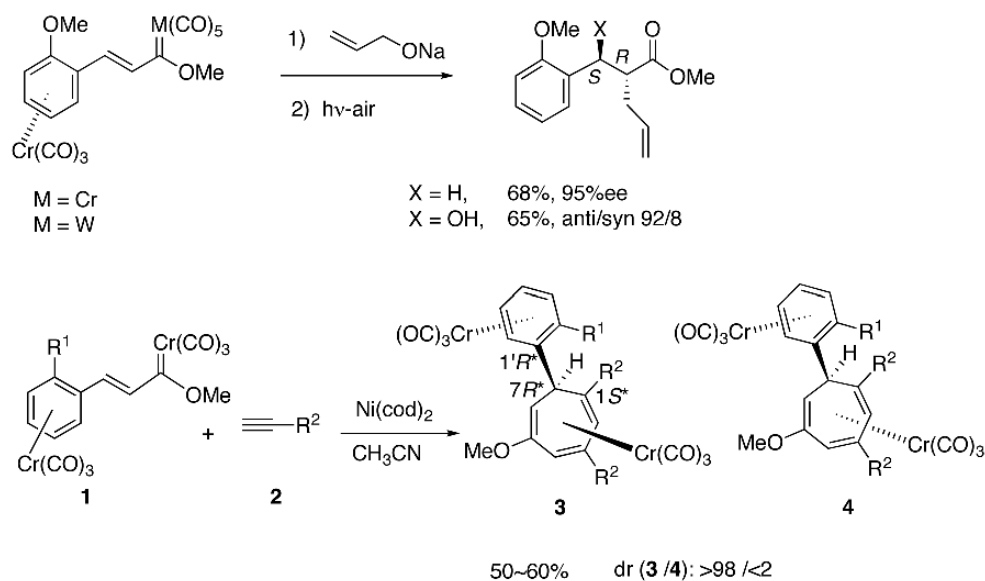
参考文献

- (1) (a) Kamikawa, K.; Tachibana, A.; Shimizu, Y.; Furusho, M.; Uemura, M.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 922-930.
 (b) Kamikawa, K.; Tachibana, A.; Shimizu, Y.; Furusho, M.; Uemura, M.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4307-4310.
- (2) Barluenga, J.; Barrio, P.; López, L. A.; Tomás, M.; García-Granda, S.; Alvarez-Rúa, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3008
- (3) (a) Kamikawa, K.; Shimizu, Y.; Matsuzaka, H.; Uemura, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5922-5928.
 (b) Kamikawa, K.; Shimizu, Y.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4011-4014.

Development of New Molecular Transformation by Group 6 Fischer Carbene Complex and Late Transition Metal

Ken Kamikawa

Optically active dinuclear α,β -unsaturated Fischer carbene complexes with planar chirality of arene chromium complexes were synthesized and were utilized for stereoselective allylation reactions. Reactions of chiral *homo*-dinuclear Fischer chromium carbene complexes with allyl alcohol in the presence of NaH and following demetallation by air oxidation gave α -allyl esters up to 97 %ee *via* metal 1,3-shift and followed by allyl rearrangement. On the other hand, when reactions were performed by using chiral *hetero*-dinuclear tungsten carbene complexes with planar chiral arene chromium complexes at room temperature, *anti*-aldol type α -allyl- β -hydroxy esters were obtained up to 92/8 dr. Furthermore, Reactions of chiral *homo*-dinuclear Fischer chromium carbene complexes with alkynes gave a planar chiral heptatriene chromium complexes *via* [3+2+2] cycloaddition with high diastereoselectivity.



References

- (1) (a) Kamikawa, K.; Tachibana, A.; Shimizu, Y.; Furusho, M.; Uemura, M.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 922-930.
(b) Kamikawa, K.; Tachibana, A.; Shimizu, Y.; Furusho, M.; Uemura, M.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4307-4310.
- (2) Barluenga, J.; Barrio, P.; López, L. A.; Tomás, M.; García-Granda, S.; Alvarez-Rúa, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3008
- (3) Kamikawa, K.; Shimizu, Y.; Matsuzaka, H.; Uemura, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5922-5928.

1. 論文

- (1) Stereoselective Tricarbonylchromium Migration Reactions in Axially Chiral Biaryl Chromium Complex Kamikawa, K.; Nishino, K.; Sakamoto, T.; Kinoshita, S.; Matsuzaka, H.; Uemura, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 678-684.
- (2) Stereoselective Synthesis of Both Enantiomers of *N*-Aryl Indoles with Axially Chiral N-C Bonds Kamikawa, K.; Kinoshita, S.; Furusyo, M.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H.; Uemura, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3394-3402.
- (3) Synthesis of Helicene by Palladium Catalyzed Double C-H Arylation Reaction Kamikawa, K.; Takemoto, I.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7406-7408.

2. 受賞

氏名	神川 憲
賞の名称	2007年度有機合成化学奨励賞
受賞年月日	2008年2月20日
贈呈団体名	有機合成化学協会

3. 講演

- (1) 第50回記念白鷺セミナー, 大阪, 2007.11.14 (神川憲, 組織委員).