## ルテニウム(II)錯体触媒を用いた β,β-二置換-α,β-不飽和ケトン類の連続不斉水素化反応 Double Asymmetric Hydrogenation of β,β-Disubstituted α,β-Unsaturated Ketones Catalyzed by Ruthenium(II) Complex

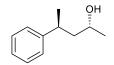
小松 稜 a、佐藤 裕典 a、新井 則義 b、大熊 毅 b,c (a 北大院総化・b 北大院工・c フロンティア化学セ)

光学活性鎖状  $\gamma$ -置換飽和第二級アルコール類は、様々な生理活性物質中に構成成分として含まれることから、それらを立体選択的かつ効率的に構築する手法の開発は、有機合成化学において重要課題の一つとなっている。しかし、一般に光学活性  $\gamma$ -置換飽和第二級アルコール部位を構築するためには、複数の反応を用いて逐次的に立体化学を制御する必要があり、効率的な合成法が確立されているとは言えなかった。最も単純かつ効率的な光学活性鎖状  $\gamma$ -置換飽和第二級アルコールの合成法として、対応する  $\beta$ , $\beta$ -二置換- $\alpha$ , $\beta$ -不飽和ケトンのカルボニル基とアルケニル基を一挙に不斉水素化する手法が考えられるが、その成功例はこれまでに報告されていない。

ところで、当研究室では独自に開発した光学活性ルテニウム錯体がカルボニル基の不斉水素化に対して極めて高い触媒活性を示すことを報告している  $^{1)}$ 。今回、我々はジホスフィン配位子と、特徴的なジアミン配位子から構成されるルテニウム錯体が、 $\beta$ , $\beta$ -二置換- $\alpha$ , $\beta$ -不飽和ケトンの不斉水素化に対して優れた触媒活性を示し、光学活性鎖状 $\gamma$ -置換飽和第二級アルコールを効率的に与えることを見出した。

$$R^{2} O = \frac{H_{2} (50 \text{ atm})}{(S_{P}, S_{N}) - 3} + \frac{E_{4} H_{9}OK (2.0 \text{ mM})}{i - C_{3} H_{7}OH / i - C_{4} H_{9}OH = 3:1}$$
Subst./Cat. = 300
[Subst.]<sub>0</sub> = 0.15 M
$$R^{2} O H = \frac{R^{2} O H}{i - C_{4} H_{9}OK (2.0 \text{ mM})} + \frac{R^{2} O H}{i - C_{4} H_{9}OH = 3:1}$$

$$R^{3} V = \frac{R^{2} O H}{i - C_{4} H_{9}OK (2.0 \text{ mM})} + \frac{R^{2} O H}{i - C_{4} H_{9}OH = 3:1$$



**2a** 95% yield, 98% ee *anti/syn* = 11 : 1 dr

**2b**  $R^1 = C_2H_5$ 

93% yield, 98% ee anti/syn = 23 : 1 dr 2c R<sup>1</sup> = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 70% yield, 94% ee

anti/syn = 96 : 4 dr

2d  $R^2 = C_2H_5$ 98% yield, 99% ee anti/syn = 12 : 1 dr

**2e**  $R^2 = i - C_3 H_7$ 92% yield, >99% ee anti/syn = 4.5 : 1 dr

**2f** R<sup>3</sup> = CI 86% yield, 98% ee *anti/syn* = 13 : 1 dr

**2g** R<sup>3</sup> = OCH<sub>3</sub> 96% yield, 98% ee *antilsyn* = 14 : 1 dr

## <参考文献>

1) Ohkuma, T. Proc. Jpn. Acad., Ser. B, 2010, 86, 202-219.

## 発表者紹介

所属 北海道大学大学院

総合化学院 分子化学コース

学年 修士2年

研究室 有機合成化学研究室

