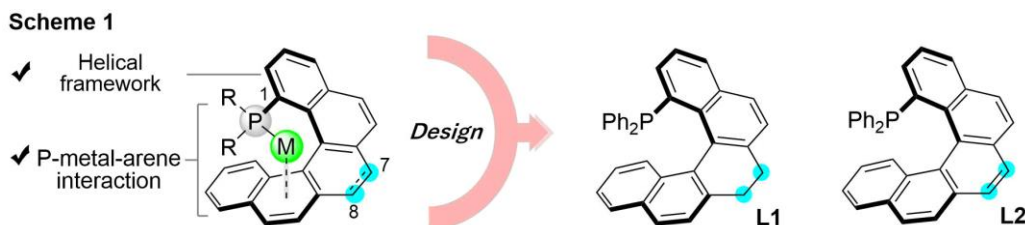




[5]ヘリセン型ホスフィン配位子の合成と  
パラジウム触媒不斉反応への展開  
**Synthesis of [5]Helicene-Derived Phosphine Ligands and Their  
Application in Pd-Catalyzed Asymmetric Reactions**

臼井一晃<sup>1</sup>、山本耕介<sup>1</sup>、清水貴士<sup>1</sup>、井川和宜<sup>2</sup>、友岡克彦<sup>2</sup>、末宗洋<sup>1</sup>、  
平井剛<sup>1</sup> ( <sup>1</sup>九大院薬、<sup>2</sup>九大先導研 )

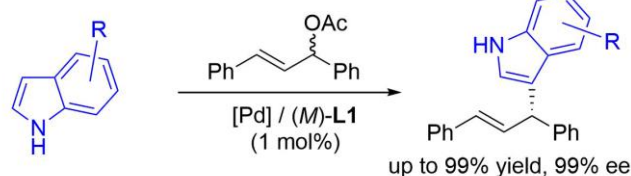
「螺旋不斉」を不斉源とする触媒的エナンチオ選択的反応は炭素中心性不斉を用いた化学に比べ著しく未開拓である。これに対し我々は、ヘリセンの螺旋キラリティーを利用した触媒的不斉反応の開発を指向して、キラルジヒドロ[5]ヘリセン型及び[5]ヘリセン型ホスフィン配位子 (**L1**、**L2**) を設計・合成した (**Scheme 1**)。これらは中心金属に対するホスフィンのσ供与性と、ヘリセンのπ供与性を併せ持つハイブリッド型不斉配位子として機能することが予想され、中心金属の電子構造と不斉環境を高度に制御できるものと期待した。



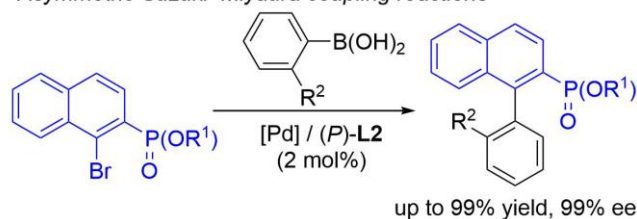
今回、これら配位子の機能を評価するため、Pd 触媒による不斉アリル位置換 (AAS) 反応および不斉鈴木-宮浦カップリング (SMC) 反応への適用を検討した (**Scheme 2**)。その結果、AAS 反応では **L1** を、不斉 SMC 反応では **L2** を用いた場合に、高収率、高エナンチオ選択的に反応が進行することを見出した<sup>1)</sup>。本結果は、過去に報告されている反応例に比べ、収率、立体選択性共に著しく優れている。本発表では配位子合成の詳細やヘリセン配位子の不斉誘起機構についても報告する。

**Scheme 2**

• Asymmetric allylic substitutions



• Asymmetric Suzuki-Miyaura coupling reactions



<参考文献>

1) Yamamoto, K.; Shimizu, T.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Hirai, G.; Suemune, H. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36211.

発表者紹介

氏名 臼井 一晃 (うすい かずてる)

所属 九州大学大学院 薬学研究院

教員 助教

研究室 薬物分子設計学分野

