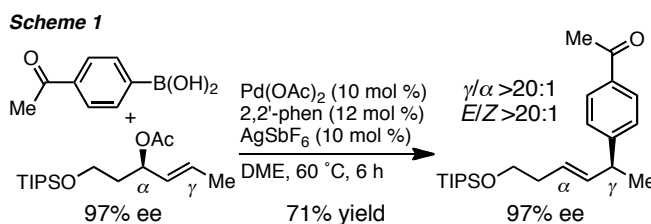


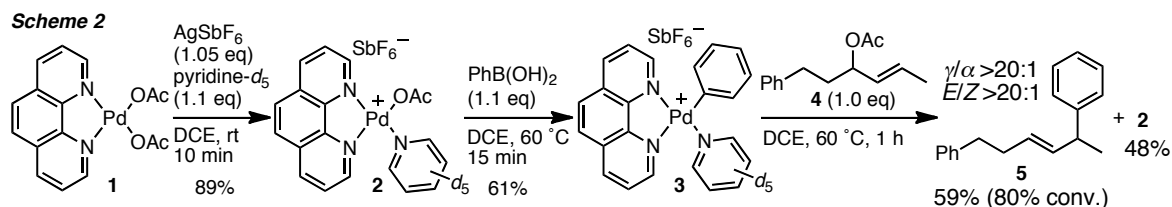
パラジウム触媒による酢酸アリル類とアリールホウ酸の γ 位選択的立体特異的カップリングの反応機構

○榎田祐輔・大宮寛久・澤村正也
(北大院理)

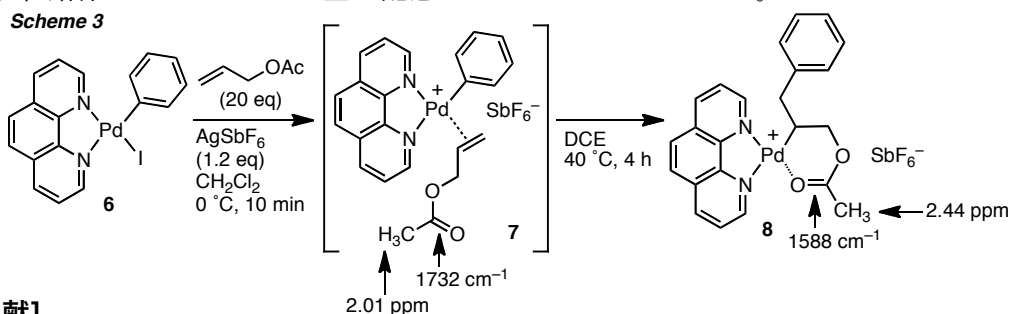
【序論】 最近我々は、パラジウム触媒による酢酸アリル類とアリールホウ酸のアリル-アリールカップリング反応が基質の置換形式とは無関係に γ 位選択的かつ *E* 体選択的に進行することを見出した^[1]。本反応では α 位に不斉点を有する光学活性な酢酸アリルを用いた場合、脱離基であるアセトキシ基と導入されるアリール基が 1,3-*syn* の関係で立体特異的に進行し、光学活性なアリルベンゼン誘導体が得られる (Scheme 1)。今回、反応機構解明のために種々のパラジウム錯体を用いた量論反応を行い、触媒サイクル中で推定される中間体およびモデル化合物の単離または観測を行った^[2]。



【結果・考察】 酢酸パラジウムフェナントロリン錯体 **1** に対して 1.05 等量のヘキサフルオロアンチモン酸銀を作用させると、カチオン性モノアセトキソパラジウム錯体 **2** が得られた。錯体 **2** と 1.1 等量のフェニルホウ酸の反応は室温では全く進行しなかったが、60 °C に加熱することでトランスメタル化が進行して、(σ -フェニル)パラジウム錯体 **3** を与えた。単離した錯体 **3** を化学量論量の酢酸アリルと反応させると、59% のカップリング体 **5** が γ 位選択的かつ *E* 体選択的に得られ、同時に錯体 **2** が 48% 再生した (Scheme 2)。



既知の錯体 **6** に対し 20 等量の酢酸アリルと 1.2 等量のヘキサフルオロアンチモン酸銀を作用させることで、酢酸アリルのアルケン部がパラジウム中心に配位した π -錯体 **7** が観測された。錯体 **7** は 0 °C 下でもカルボパラジウム化の進行が確認でき、40 °C で 4 時間加熱すると錯体 **7** は消失し、カルボパラジウム化が進行した生成物である (σ -アルキル)パラジウム錯体 **8** が得られた (Scheme 3)。このとき NMR と IR から、錯体 **7** のカルボニル基は配位しておらず、錯体 **8** のカルボニル基は配位していることがわかった。



【参考文献】

- [1] Ohmiya, H.; Makida, Y.; Tanaka, T.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17276–17277.
[2] Ohmiya, H.; Makida, Y.; Li, D.; Tanabe, M.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 879–889.