

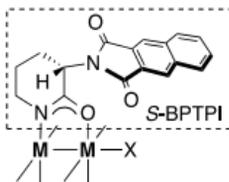
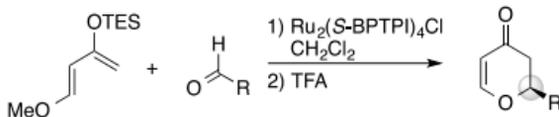
26C-am08S

新規キラル二核ルテニウム錯体の開発

○熊谷 悠平¹, 鈴木 拓郎², 宮澤 拓², 吉野 達彦², 穴田 仁洋³, 松永 茂樹²(¹北大薬, ²北大薬, ³武蔵野大薬)

【目的】外輪型構造を有する二核ロジウム(II)錯体は、その多様な性質から、カルベン形成を伴った反応、Lewis 酸触媒反応、酸化反応などに適用されてきた。また、配位子交換が容易という利点から不斉反応への展開も続けられている。我々は、 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$ を Lewis 酸触媒として用いた不斉 Hetero-Diels-Alder (HDA) 反応において、完璧な *endo* 選択性かつ高いエナンチオ選択性でジヒドロピラノン誘導体が得られることを報告している¹⁾。しかし、ロジウムは希少な金属であり非常に高価であることが問題点として挙げられていた。そこで、今回、ロジウムからの脱却を指向した新規キラル二核ルテニウム(II,III)錯体の開発に着手した。

【方法・結果】 $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ に対し、*S*-BPTPI 配位子を用いて配位子交換を行なったところ $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ と想定される錯体が二種類得られた。Danishefsky ジエンと種々のアルデヒドを基質として、調製した $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ を用いて HDA 反応を行なったところ、ロジウム触媒を上回る収率および同等以上のエナンチオ選択性が得られ触媒性能の向上が示唆された。



1) Anada, M.; Hashimoto, S. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2665.