

【目的】配位子の精密な設計は、その触媒の反応性に大きく寄与するため、遷移金属触媒反応において重要である。触媒反応に用いられる遷移金属錯体には、一般的に電子供与性の L 型配位子や共有結合性を有する X 型配位子が用いられている。一方で、電子受容性を有する Z 型配位子を利用した遷移金属錯体を用いた触媒反応はほとんど知られていない。以上の背景下、我々は新規反応性創出を目的とし、Z 型配位子を持つ金属錯体による触媒反応の開発に着目している。これまでに、種々の触媒的環化反応において、Z 型配位子を有する金錯体 $\text{Au}(\text{DPB})\text{Cl}$ (DPB=diphosphine-borane) が従来の金触媒よりも高い触媒活性を示すことを見出している。これは、Z 型配位子の電子受容性が従来の金触媒よりも金中心の電子密度を低減することで、金のルイス酸性が高まるためであると考えている。今回我々は、さらなる触媒活性の向上を目的とし、新たに $(\text{Au} \rightarrow \text{B})^{\delta}$ 型の電子配置を有する金錯体の合成とその触媒反応を検証した。

【方法】すでに合成している Z 型配位子含有金錯体 $\text{Au}(\text{DPB})\text{Cl}$ に、酸化剤である PhICl_2 を添加して $\text{Au}(\text{DPB})\text{Cl}_3$ を合成し、本錯体を用いた触媒反応を検討した。

【結果】上記方法に従い、新たに $(\text{Au} \rightarrow \text{B})^{\delta}$ 型の電子配置を有する $\text{Au}(\text{DPB})\text{Cl}_3$ を合成した。この金錯体と AgSbF_6 から調製した $\text{Au}(\text{DPB})(\text{SbF}_6)_3$ 触媒をイン-インドール基質 1 との環化反応に適用したところ、スピロ構造を含む 7/5/7 員環の 3 環式構造を有する生成物 3 が得られることを見出した。これは、2 に示したように非等価な二量化と四つの C-C 結合形成、二つの 4 級炭素構築を伴いながら高ジアステレオ選択的に進行する興味深い反応である。反応機構として、二つの分子内 7-exo 環化反応と、非等価な分子間 [3+2] 環化付加反応による二量化が進行し、生成物を形成していると考えている。なお、従来の金触媒では生成物 4 は得られなかった。このことから、 $(\text{Au} \rightarrow \text{B})^{\delta}$ 型の電子配置を有することで従来の金触媒よりも高いルイス酸性獲得に成功した結果、新規反応性を創出できたと考えている。

$\text{Au}(\text{DPB})\text{Cl}_3$ を用いた新規中員環構築法

