

イリジウム触媒を用いたチェーンウォーキングと C-H 活性化によるインドールのエナンチオ選択的 C2 位アルキル化反応

(早大先進理工) ○高橋 遼光・徳竹 遼・King Hung Nigel Tang・柴田 高範
 Ir-Catalyzed Enantioselective C2-Alkylation of Indoles via Chain-Walking and C-H Activation (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Haluhi Takahashi, Ryo Tokutake, King Hung Nigel Tang, Takanori Shibata

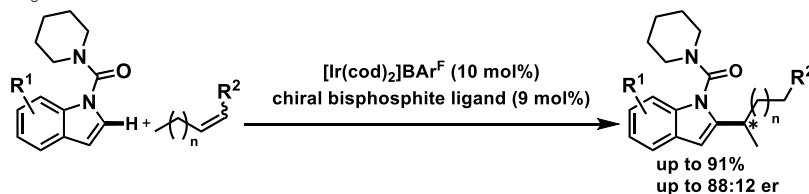
"Chain-Walking" is the phenomenon in which the consecutive hydride shifts of a metal complex along an alkyl chain. A new bond can be formed at the remote position of double bond of the substrate by using it. We reported an iridium-catalyzed branched-selective alkylation using β -alkyl styrenes along with C-H activation of benzanilides.¹⁾ Meanwhile, our laboratory achieved a chiral iridium-catalyzed C-H activation of the C2 position of indoles and enantioselective conjugate addition to α,β -unsaturated carbonyl compounds.²⁾ Against this background, we investigated chiral iridium-catalyzed enantioselective C2-alkylation of indoles by internal alkenes via chain-walking and C-H activation.

Using a catalytic system prepared from an iridium complex and a slightly less than equivalent amount of a newly developed bidentate ligand, chain-walking and C-H activation proceeded, and C2-position alkylation of indoles by internal alkenes was achieved with good enantioselectivity.³⁾

Keywords : *Iridium Catalyst; C-H Alkylation; Chain-Walking*

チェーンウォーキングとは、金属種が連続的なヒドリドシフトによりアルキル鎖上を移動する現象を指す。この現象を活用することで、基質の二重結合の遠隔位に新たな結合形成が可能となる。我々は、C-H 活性化と組み合わせて、イリジウム触媒を用いた β -アルキルスチレンによるベンズアニリドのアルキル化を高い分岐選択性で達成した¹⁾。一方、当研究室では、キラルイリジウム触媒による、インドールの C2 位の C-H 活性化、 α,β -不飽和カルボニル化合物に対するエナンチオ選択的共役付加を報告している²⁾。そこで我々は、キラルイリジウム触媒存在下、インドール誘導体と内部アルケンを用いたエナンチオ選択的 C2 位アルキル化を目指した。

本研究では、イリジウム錯体と、それに対し僅かに当量以下の新規開発した二座配位子から調製される触媒系を用いると、チェーンウォーキングと C-H 活性化が進行し、内部アルケンによるインドールの C2 位アルキル化が良好なエナンチオ選択性で達成された³⁾。



1) K. H. N. Tang, R. Tokutake, M. Ito, T. Shibata, *Org. Lett.* **2023**, 25, 5197-5202.

2) T. Shibata, M. Sasaki, M. Kojima, M. Ito, *Org. Lett.* **2021**, 23, 9078-9082.

3) K. H. N. Tang, H. Takahashi, R. Tokutake, T. Shibata, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 3610-3615.