

環状ホウ素アート錯体の立体選択的 1,2-メタレート転位反応の開発

代表研究者 溝口 玄樹
岡山大学 大学院自然科学研究科 助教

研究要旨

本研究では、 sp^3 炭素に富んだ多官能性の有機ホウ素化合物の効率的な構築法を提案することを目的とし、ビニルボロン酸アート錯体の 1,2-メタレート転位を活用する合成プロセスの開発を行った。特に、1) 基質に含まれる水酸基をホウ素中心に配位させることで反応をコントロールすること、および 2) 環状ホウ素の利用による環形成を伴うメタレート転位、に注目して検討を行った。まず、配位による反応性の向上を狙い、エポキシドを求電子剤とするカップリングを試みた。リチオ化したグリシドールをビニルボロン酸エステルに配位させることで近接効果により反応が進行することを期待したが、反応性が十分でなくカップリングは進行しなかった。また、アルコキシドの配位を立体制御に用いる環縮小型のメタレート転位の検討を行ったが、基質の安定性の低さや調製の困難さもあり、反応の実現には至っていない。ここで、ビニルボロン酸エステルとシアノカルバニオンのような安定化されたアニオンからなる環状ホウ素アート錯体を用いる環縮小型のメタレート転位そのものへの理解が不足していると考え、単純化した基質を用いる環化反応を検討した。ベンゼン環にシアノメチル基とビニルボロン酸エステル部位を連結した化合物を基質として用い、塩基性条件下で環状ホウ素アート錯体を調製、 PhSeCl を作用させた。その結果、セレン化剤を求電子剤とする環縮小型のメタレート転位により炭素環形成反応が進行し、高密度に官能基化され、三連続立体中心を持つインダンを一挙に構築することに成功した。