

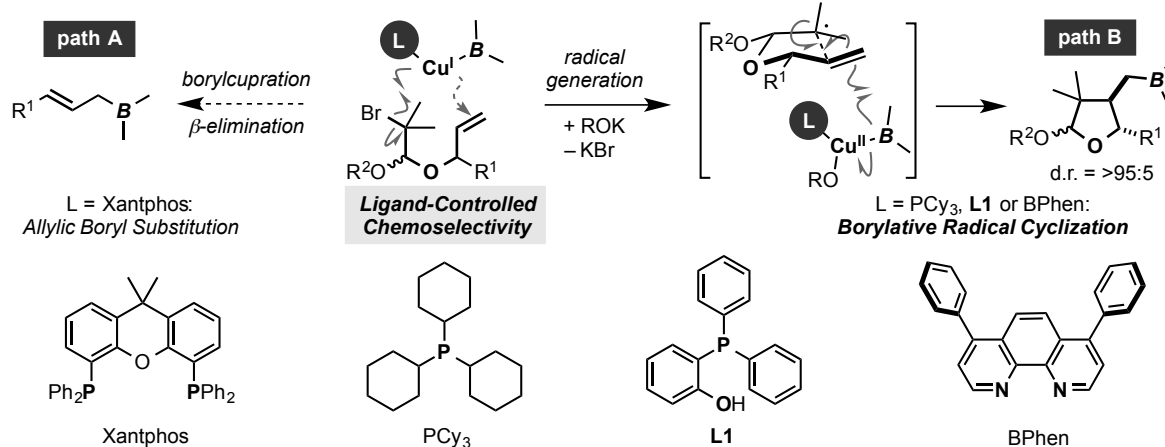


配位子による化学選択性を制御した銅(I)触媒を用いた ホウ素化ラジカル環化反応 Ligand-controlled Chemoselectivity for Copper(I)-catalyzed Borylative Radical Cyclization

岩本紘明・秋山颯太・羽山慶一・伊藤肇（北大院工）

ラジカル環化反応は環状有機化合物を合成する上で、非常に強力な合成手段の一つである。ラジカル環化反応の形式としては、ラジカル開始剤を用いる連鎖型の反応および遷移金属触媒を用いた非連鎖型の反応が知られている。さらに、ラジカル環化の中間体であるラジカル種に対する官能基化を伴う反応も多数報告されており、酸化やアミノ化、アリール化などが報告されている¹。

我々の研究グループでは、銅(I)/ジボロン触媒系を用いた様々なホウ素化反応を報告している。これらの反応の活性種であるボリル銅(I)中間体はアリルアルコール誘導体基質に対する反応では、二重結合に対する付加、続くβ脱離によって対応するアリルホウ素化合物を与える²。また、近年ではボリル銅(I)中間体の新たな反応性として、ラジカル機構によるアルキルハライドに対するホウ素置換反応が報告されている^{3,4}。本研究では、この反応性を利用して分子内にアリルエーテルおよびアルキルハライド部位を有する基質に対する新規ホウ素化ラジカル環化反応の開発を行った。反応条件の検討の結果、配位子に Xantphos を用いるとアリル位ホウ素化反応が高い選択性で進行した(path A)。ここで、配位子に PCy₃、ヒドロキシ基を有するモノホスフィン配位子である L1、フェナントロリン系配位子である BPhen を用いると、高立体選択的かつ化学選択的に目的のホウ素化ラジカル環化体が得られた(path B)。続いて基質適用範囲の検討を行った結果、本触媒系はラクトン合成において有用な Ueno-Stork 環化反応に用いられる α-ハロアセタール基質に対しても適用可能であった。



<参考文献>

- 1) Studer, D.; Curran, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58.
- 2) Ito, H.; Kawakami, C.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16034.
- 3) Ito, H.; Kubota, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 890.
- 4) Iwamoto, H.; Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H. *Chem. Commun.* **2015**, 9655.

発表者紹介

氏名 岩本紘明（いわもと ひろあき）
 所属 北海道大学大学院 総合化学院
 学年 博士後期課程 2年
 研究室 有機元素化学研究室（伊藤研究室）

