

銅触媒によるキラルリン酸アリル類とアルキルボランの 立体分岐型カップリング反応

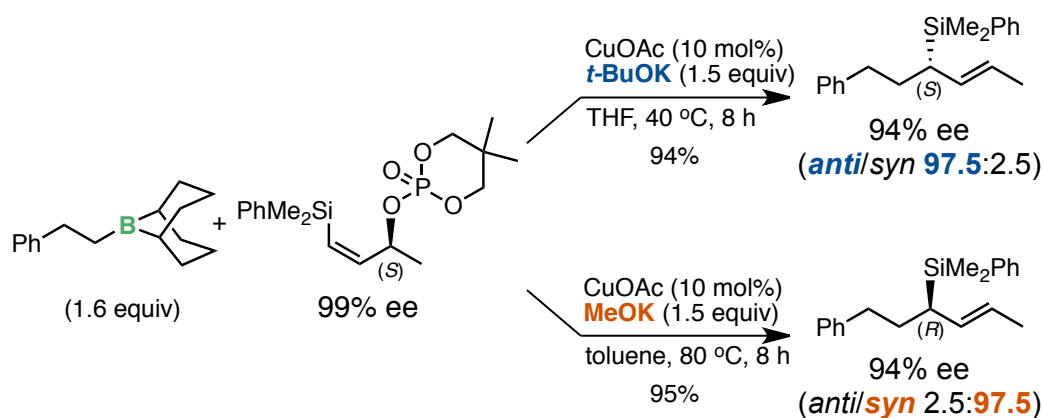
Copper-Catalyzed Stereodivergent Coupling Reactions between Chiral Allylic Phosphates and Alkylboranes

長尾一哲・大宮寛久・澤村正也（北大理）

有機銅反応剤を用いたキラルアリルアルコール誘導体のアリル位置換反応は不斉炭素中心を構築する強力な手法として幅広く利用されている。本反応は一般的に、1,3-*anti* の立体化学を有する不斉転写を伴って進行する (*anti*-S_N2' 置換反応)。一方でアリルアルコール誘導体に配位性脱離基を用いることで立体化学が 1,3-*anti* から 1,3-*syn* に転換することも可能であり (*syn*-S_N2' 置換反応)、これを利用したキラルアリルアルコールの立体分岐型変換法も既に知られている¹⁾。

今回我々は銅触媒によるリン酸アリル類とアルキルボランのアリル化反応において高高さの異なるアルコキシド塩基と溶媒の選択により、1,3-*anti*/1,3-*syn* の立体化学を容易に転換できることを見出した。触媒量の酢酸銅と *t*-BuOK (1.5 equiv) 存在下 THF 溶媒中で、アルケンのヒドロホウ素化で生成するアルキルボラン (1.6 equiv) と光学活性リン酸アリルのアリル化反応は 1,3-*anti* の不斉転写を伴って進行する²⁾。一方で、塩基をより嵩の小さなアルコキシド塩基である MeOK に変えてトルエン中で反応を行うと、その立体化学は逆転し、1,3-*syn* の不斉転写で反応が進行する。

本手法を γ -シリル置換リン酸アリル誘導体の反応に適用することで、第 3 級および第 4 級不斉炭素中心を有する光学活性 α -キラルアリルシランの立体分岐型合成が可能になった。



<参考文献>

- 1) Breit, B.; Demel, P.; Studte, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3786.
- 2) Ohmiya, H.; Yokobori, U.; Makida, Y.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2895

発表者紹介

氏名 長尾 一哲（ながお かずのり）

所属 北海道大学大学院総合化学院

学年 修士 2 年

研究室 有機金属化学研究室

