

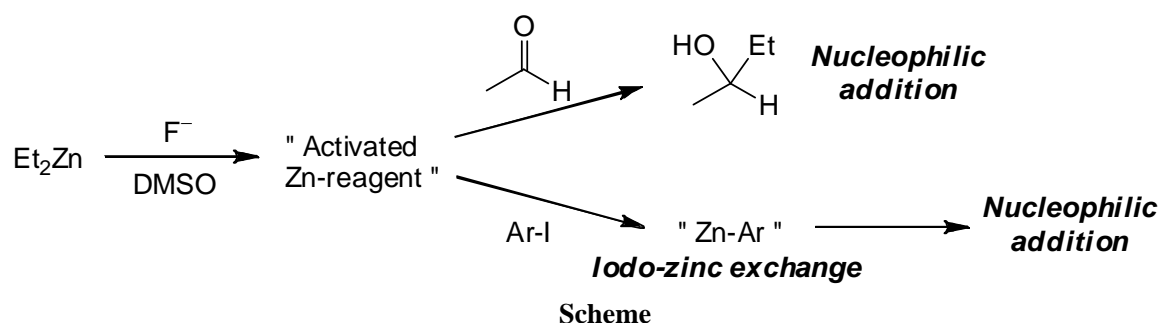
# フッ化物イオンおよび DMSO を用いた触媒的な亜鉛試薬の活性化

## Activation of zinc reagent using fluoride salts and/or DMSO

吉川 晶子、藤村 英範、米本 みさと、稲本 浄文、根東 義則（東北大院薬）

有機亜鉛試薬は、カルボアニオン等価体として扱われる有機金属試薬であり、その特徴として穏和な反応性が挙げられる。よく研究されている中性二配位の亜鉛試薬は、室温など比較的高温の条件下においても官能基を損なわない半面、効率的に反応を進行させるためには活性化剤を必要とする。その際、活性化剤の選択によって、新たな反応性・化学選択性を持たせることが可能である。例えば、活性化剤としてキラルなアミノアルコールを用いることで、光学選択的な求核付加が進行する。また、有機リチウム試薬等のカルボアニオン等価体を添加することにより、高配位のアニオン性亜鉛アート型錯体を調製でき、その反応性は劇的に高まるが、調製の煩雑さが課題となる。取扱い容易なアルコキシドを活性化剤とした例も僅かに報告されているが、<sup>1</sup> はまだ十分ではなく、簡易な亜鉛試薬の活性化手法が求められている。

今回我々は、有機亜鉛試薬の活性化剤としてフッ化物イオンおよび DMSO（ジメチルスルホキシド）溶媒の組み合わせが有効であることを見出した (Scheme)。配位性・反応性の低いハロゲンイオンによる亜鉛試薬の活性化は今までに報告例がなく、本反応が初めての報告例となる。なお、当研究室の小林らは、亜鉛試薬を用いた反応が、DMSO 溶媒中で促進されることを報告している。<sup>2</sup>



この活性化手法によって、亜鉛試薬の求核性およびハロゲンメタル交換反応における反応性が向上することが判明した。具体的には、(1) 様々な求電子剤を求核的にアルキル化できること、(2) ヨードベンゼン誘導体に対してヨウ素亜鉛交換反応が進行し、芳香族亜鉛試薬が得られること、(3) 得られた芳香族亜鉛試薬も触媒的に活性化でき、様々な求電子剤をアリール化できること、である。従来調製が困難であった芳香族亜鉛試薬を簡便に得られることから、本手法はさらなる発展性が期待できる。

ポスターにおいては、フッ素アニオンと DMSO 溶媒のそれぞれの活性化能について、また基質適用範囲や亜鉛試薬の反応性について、詳細を発表する。

### <参考文献>

- 1) Curtis, A. M.; Herman G. R. Jr. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7750–7756
- 2) Kobayashi, K.; Naka, H.; Wheatley, A, E, H.; Kondo, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3375–3377.

### 発表者紹介

氏名 吉川 晶子（きっかわ しょうこ）  
所属 東北大学大学院薬学系研究科  
分子変換化学分野（助手）  
研究室 根東研究室

