



# アルデヒドのホウ素化と続く酸化によるカリウムアシルトリフルオロボレートの合成

## Synthesis of Potassium Acyltrifluoroborates by Borylation of Aldehydes and followed Oxidation

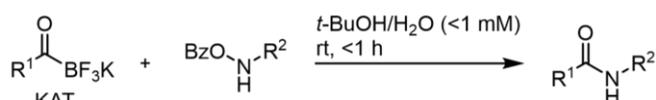
竹内拓未、田口純平、高橋里奈、Fabio Masero、伊藤肇（北海道大学工学院）

アシルホウ素化合物は一般的に不安定であり、合成困難であるとされてきた。しかし、2007年に野崎、山下らが立体的に嵩高く、電子豊富なホウ素基を用いることによって初めて合成に成功し、それ以降様々なホウ素基を持つアシルホウ素化合物が合成

された<sup>1,2</sup>。その中でもカリウムトアシルトリフルオロボレート(Potassium (**K**) **A**cy**L**trifluoroborate : **KAT**)は水や空気に対して特に安定であることが知られており、さらにヒドロキシルアミンと水系溶媒中で混合することによってアミド結合を形成する反応が報告されている<sup>2,3</sup>。この反応は **KAT** ライゲーションと呼ばれ、希釈条件下においても高速で進行し、官能基の保護を必要としない高い化学選択性を持つことから、新たなケミカルライゲーションとして注目されている。しかし、これまでの **KAT** の合成法は厳しい反応条件と多段階の変換反応が必要であったため官能基許容性や合成効率が悪く、**KAT** ライゲーションに用いられる **KAT** が限られていた。特に、ケミカルライゲーションにおいて求められるペプチド型の **KAT** は、その合成が非常に困難であるため実現していない。

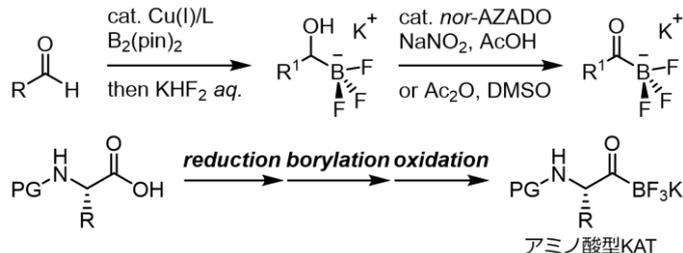
今回我々は、銅触媒によるアルデヒドのホウ素化によって得られるカリウム  $\alpha$ -ヒドロキシトリフルオロボレートを酸化することで効率的に **KAT** が合成可能なことを見出した<sup>4</sup>。本手法は入手容易なアルデヒドから2段階と少ない工程数で **KAT** 合成可能なため、これまでよりも効率的な合成手法であると言える。またホウ素化と酸化の反応条件はどちらも比較的穏やかであるため官能基許容性が高く、ハライド、オレフィン、アセタール、エステルなどの官能基や糖構造を有する **KAT** の合成に成功している。さらに、アミノ酸を還元した後に本手法を適用することで、対応する  $\alpha$ -アミノ **KAT** をラセミ化することなく合成することが可能である。この化合物からは続く縮合などによってペプチド型の **KAT** を合成することができるかと期待される。

**KAT**ライゲーション：KATとヒドロキシルアミンによるアミド結合形成反応



Bode, J. W. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5683.  
従来の合成法では厳しい反応条件、多段階の変換反応が必要 → 合成困難

**This work** : ホウ素化と続く酸化による効率的な**KAT**の合成法開発



### <参考文献>

- 1) Yamashita, M.; Suzuki, Y.; Segawa, Y.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570.
- 2) Scharnagl, F. K.; Bose, S. K.; Marder, T. B. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1738.
- 3) Dumas, A. M.; Molander, G. A.; Bode, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5683.
- 4) Taguchi, J.; Takeuchi, T.; Takahashi, R.; Masero, F.; Ito, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1.

### 発表者紹介

氏名 竹内拓未（たけうちたくみ）

所属 北海道大学工学院,

学年 修士2年

研究室 有機元素化学研究室

