

**【目的】** 本報告者らは、2000年に銅(I)錯体を触媒とするジボロンによるホウ素化反応を世界に先駆けて報告したのち、これを光学活性アリルホウ素化合物の立体選択的合成、光学活性有機ホウ素化合物のエナンチオ選択的合成の開発へと発展させた。銅(I)触媒を用いるホウ素化法は、高い立体選択性、エナンチオ選択性をもち、かつ官能基許容性に優れているため、旧来の有機ホウ素化合物の合成法が持つ欠点を大幅に改善できる点が特長であり、現在では報告者をはじめ世界中で多くの研究者がこの手法をベースにした有機ホウ素化合物の合成方法の研究を行っている。本研究は、報告者らが最近見つけ出した新しい知見をもとに、以下の2つの方向性で、新しい光学活性ホウ素化合物の新規合成方法を開発する。「1. 三級不斉をもつ直鎖型光学活性 $\alpha$ -ヘテロアルキルホウ素化合物の不斉合成法確立 2. 芳香族化合物の不斉脱芳香族ホウ素化によるヘテロ環状光学活性有機ホウ素化合物の合成」である。これまでの知見を活用して、より幅広い芳香族化合物の脱芳香族ホウ素化を達成し、これまでに合成が不可能であった、3. 光学活性有機ホウ素化合物の合成方法を確立する。

**【方法】** 1. 光学活性銅(I)触媒による脂肪族ケトンのエナンチオ選択的ホウ素化について、銅(I)キラル*N*-複素環カルベン錯体触媒の存在下、反応最適化を行った。2. 銅(I)触媒によるインドール類の脱芳香族アルキルホウ素化について、indole-2-carboxylateの銅(I)触媒位置選択的及びジアステロ選択的反応の最適化を行った。3. 銅(I)触媒存在下、ハロゲン化アルキル部分を有する末端アレンの最初の銅(I)触媒分子内アルキルボレート化を検討した。

**【結果】** 1. 反応最適化の結果、CuCl および *trans*-1-amino-2-indanol (*S,S*)-L1 NHC 塩の存在下、(5 mol%)、KOtBu (1.0 equiv)、と MeOH (2.0 equiv) をプロトン源として、1-cyclohexylethan-1-one が THF 中でジボロンと反応し、目的とする光学活性化合物を高収率、高選択性で与えることを見出した (下図 a、96% yield、92% ee)。2. 最適化実験の結果、Boc で保護された methyl indole-2-carboxylate、bis(pinacolato)diboron 及びアルキル求電子剤として MeOTs を、塩基として K(O-*t*-Bu) の存在下、10 mol% の CuCl と NHC 配位子である IC<sub>y</sub> を触媒として、THF 中、30°C で反応を行ったところ、目的のカルボニル化合物を高収率、高選択性で得た (60%、*dr* = 90 : 10)。3. ハロゲン化アルキル部分を有する末端アレンの最初の銅(I)触媒分子内アルキルボレート化を検討した。配位子として (*o*-tol)<sub>3</sub>P を用いた場合、反応は IA を経るパスが優先して起こり、四員環生成物のみが選択的に得られた (下図 b)。

光学活性銅(I)触媒による脂肪族ケトンのエナンチオ選択的ホウ素化および  
ハロゲン基をもつアレン化合物の銅(I)触媒による環化ホウ素化反応

