

97 極性転換型不斉Csp³-Csp²クロスカップリング反応の開発

大宮 寛久

【目的】キラル α -アルコキシアルキルアニオンは、不斉合成反応における魅力的なsp³炭素求核剤の一つであり、医薬品や生理活性天然物に見られるキラルアルコール骨格を構築できる。従来のキラル α -アルコキシアルキルアニオンは、有機リチウム、有機亜鉛、有機ホウ素、有機ケイ素などの化学量論量の有機金属反応剤として事前調整する必要があった。今回、我々は、アルデヒドからキラル α -アルコキシアルキルアニオンを触媒的に形成させ、これを利用した不斉クロスカップリング反応の開発に成功した。

【方法】アルデヒドへのケイ素の不斉付加、続く1,2-Brook転位を経て“キラル α -アルコキシアルキル銅種”を触媒的に形成させ、これをパラジウム触媒存在下でハロゲン化アリールと反応させる手法を用いた。

【結果】キラル銅/*N*-ヘテロ環カルベン錯体触媒とパラジウム/ビスホスフィン錯体触媒を協働的に用いることにより、芳香族アルデヒド、ハロゲン化アリール、シリルボランの三成分不斉クロスカップリングが進行し、キラルなジアリールメチルシリルエーテルを与えた。

不斉クロスカップリング

