

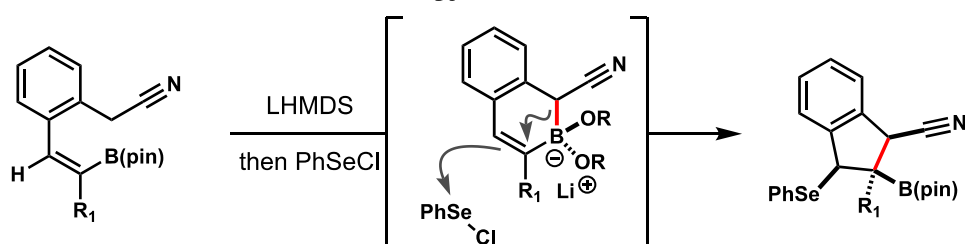
【目的】 有機ホウ素化合物は現代の有機化学において欠かすことのできない一群である。特に、立体中心を持つアルキルボロン酸誘導体においては炭素—ホウ素結合が様々な炭素—炭素および炭素—ヘテロ元素結合へと立体特異的に変換可能であり、様々な化合物へと誘導可能な中間体として、また抗がん剤ボルテゾミブのようにホウ素化合物そのものが生体高分子と特異的に相互作用するホウ素医薬品として幅広く活用されている。本研究では、このような機能の期待できる、複雑な構造を持つ多官能性ボロン酸の効率的な合成法の確立を目指し、アルケニルホウ素アート錯体の1,2-メタレート転位を活用する反応プロセスの開発を行った。

【方法】 本研究では、アルケニルボロン酸アート錯体の1,2-メタレート転位をシクロアルキルボロン酸のような環状構造を持つホウ素化合物合成に展開するため、1. ボラサイクルを活用する環縮小型メタレート転位によるシクロアルキルボロン酸の構築、および2. シクロプロペニルボロン酸エステルの歪み開放型メタレート転位によるシクロプロピルボロン酸群の立体選択的合成、の二つのアプローチを検討した。

【結果】 環縮小型のメタレート転位を進行させるため、分子内にシアノ基を持つビニルボロン酸エステルを基質として設計した。塩基性条件下で発生させたシアノカルバニオンを求核剤としてボラサイクル（環状ホウ素）を形成し、そこに求電子剤を加えることで反応を試みた。反応の立体制御を期待し、基質の持つアルコキシドをホウ素の配向基として用いるアプローチを検討したが、想定した中間体の発生が困難であり、残念ながら目的の転位体を得ることができなかった。一方で、水酸基を持たない基質においては、セレン化剤を求電子剤とすることで環縮小型メタレート転位を進行させることが可能であり、三連続立体中心を持つインダン骨格のボロン酸エステルをジアステレオ選択的に合成することができた。また、前例のないシクロプロペニルボロン酸エステルアート錯体のメタレート転位反応の開発に取り組んだ。シクロプロペニルリチウムとボロン酸エステルとの反応により調製したアート錯体に対し、求電子剤を作用させることで転位を引き起こし、多置換シクロプロピルボロン酸へと導いた。ハロゲン化剤との反応では転位は進行せず、ビニルハライドが選択的に得られる一方、セレン化剤を求電子剤とすることで望みのメタレート転位が進行し、*cis*- β -セレンシクロプロピルボロン酸エステルが高立体選択的に合成できることを見出した。

本研究の概要

New Methodology: 環縮小型メタレート転位



New Reactivity: シクロプロペニルボロン酸エステルを利用する歪み開放型カップリング

