

キラル N-ヘテロ環カルベン-銅錯体触媒を用いたアルデヒドの不斉シリル化反応

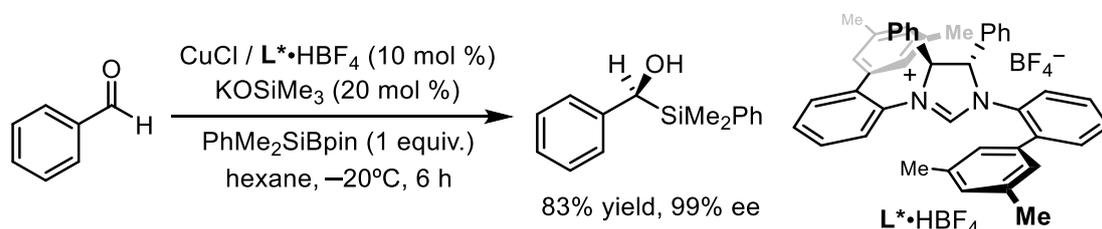
(金沢大院医薬保) ○向 真潔・長尾 一哲・大宮 寛久
 Chiral N-Heterocyclic Carbene-ligated Copper Complex-Catalyzed Asymmetric Silylation of Aldehydes with Silylboronate (¹Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.) ○Masakiyo Mukai, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya

We report the asymmetric silylation of aldehydes driven by C₂-symmetric chiral N-heterocyclic carbene-ligated copper complex catalyst and silylboronate. This reaction enables to convert readily available aromatic and aliphatic aldehydes to corresponding α -silyl alcohols with high enantioselectivity.

Keywords : Chiral N-Heterocyclic Carbene ligand, Copper catalyst, Silylation

キラル α -シリルアルコールは Brook 転位を介して立体特異的炭素-炭素結合形成反応に用いられるため、有用な合成中間体として知られている。たとえば、キラル α -シリルアルコールは、遷移金属触媒を用いたアシルシランの不斉還元で合成されてきた。しかし、アシルシランの調製は多工程を要するため、より入手容易かつ安価な原料を利用した、キラル α -シリルアルコールの合成法の開発が望まれていた。この問題を解決するために、Riant らはキラルビスホスフィン/銅錯体触媒とシリルボロン酸エステルを用いることで、アルデヒドの 1,2-不斉シリル化反応を実現した。¹

今回我々は、C₂ 対称キラル N-ヘテロ環カルベン (NHC) ²/銅錯体触媒とシリルボロン酸エステルを用いたアルデヒドの不斉 1,2-シリル化反応によるキラル α -シリルアルコールの合成法を開発した。10 mol %の塩化銅及び C₂ 対称キラル NHC 前駆体 L*·HBF₄ と 20 mol %のカリウムトリメチルシラノラート存在下、シリルボロン酸エステルとベンズアルデヒドをヘキサン溶媒中、-20°Cで反応させたところ、不斉 1,2-シリル化反応が進行し、キラル α -シリルベンジルアルコールが高いエナンチオ選択性で得られた。本手法は、芳香族および脂肪族アルデヒドに適用可能であり、多様なキラル α -シリルアルコールを合成できる。



1) Cirriez, V.; Rasson, C.; Hermant, T.; Petriguet, J.; Alvarez, D. J.; Robeyns, K.; Riant, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1785–1788.

2) Takeda, M.; Mitsui, A.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3664–3669.