

多核銅錯体触媒を用いた β -シリル α , β -不飽和カルボニル化合物への不斉共役付加反応の開発

(東理大) ○戸田 武努・遠藤 恆平

Multinuclear Cu-catalyzed enantioselective conjugate addition for the synthesis of chiral allylsilane derivatives (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*)

○Taketo Toda, Kohei Endo

Asymmetric conjugate addition using organometallic reagents gives a metal enolate intermediate, which is subsequently hydrolyzed to give a ketone as a product. We found that the asymmetric conjugate addition in the presence of multinuclear copper complexes and the subsequent electrophilic trapping of a metal enolate intermediate gave a chiral enol ether bearing a single olefinic geometry. Therefore, we demonstrated the asymmetric conjugate addition reactions of organozinc reagents to β -silylenone derivatives, where the acylation of a zinc enolate intermediate after conjugate addition gave chiral allylsilane derivatives.

Keywords : asymmetric conjugate addition; metal enolate; Cu catalysts; stereoselective

有機金属試薬を用いる不斉共役付加反応の生成物は金属エノラートとして得られ、その後に加水分解してケトンとして目的物を得ている。本研究では多核銅錯体触媒を用いる不斉共役付加反応により生じる金属エノラート中間体の補足実験によって幾何異性体がほぼ単一で得られることが明らかになった。そこで β 位にケイ素部位を置換したエノン誘導体に対する有機亜鉛試薬の不斉共役付加反応と酸塩化物による補足実験により立体選択的かつ幾何異性体選択的にアリルシラン誘導体が見出された。

実際に、ベンズアルデヒドから合成した β -シリル α,β -不飽和カルボニル化合物に、 -20°C で THF 中、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mol%)と **BP** (5 mol%)の存在下、 Et_2Zn (2 当量)と反応させた後、塩化アセチルで金属エノラートを補足したところ、目的のアリルシラン誘導体が収率 78%で得られた。HPLC 測定により、生成物は 90% *ee* であることがわかった。また、 ^1H NMR 測定から単一の幾何異性体が生成していることが確認できた、

