

ハイブリッド銅触媒系によるトリアルケニルボロキシンのエノンジエステルへの不斉共役付加反応の開発

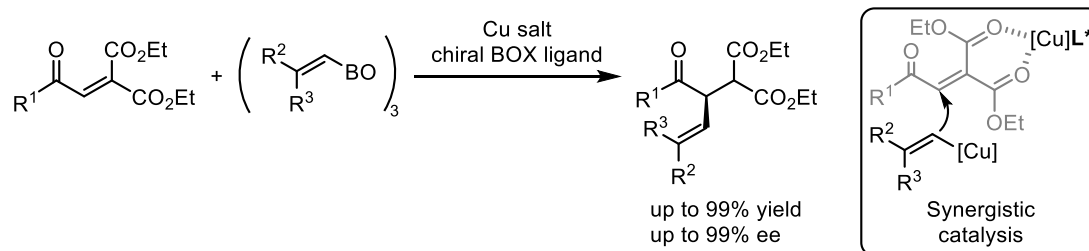
(東農工大院工¹・京大院理²) ○國友 紀孝¹・安本 健人²・加納 太一¹

Asymmetric Conjugate Addition of Trialkenylboroxines to Enone Diesters Using a Hybrid Cu-catalyst System (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Graduate School of Science, Kyoto University) ○Noritaka Kunitomo,¹ Kento Yasumoto,² Taichi Kano¹

Conjugate additions of various nucleophiles such as nitroalkane and thiol to enone diesters are known to exhibit high regioselectivity and stereoselectivity.^{1,2} On the other hand, the stereoselective conjugate addition of simple carbon nucleophiles to enone diesters has not been reported. In this research, the Cu-catalyzed asymmetric conjugate addition to enone diesters using trialkenylboroxines as nucleophiles has been developed. The use of a Cu salt and a chiral BOX ligand in an appropriate ratio was essential for obtaining high reactivity and stereoselectivity. This reaction was found to be promoted by two types of Cu species working synergistically. One Cu species activates electrophiles as a chiral Lewis acid catalyst and the other bearing an alkenyl group plays a role as a carbon nucleophile.

Keywords : Asymmetric Conjugate Addition; Boroxine; Enone Diester; Lewis Acid

エノンジエステルへのニトロアルカンやチオールといった様々な求核剤の共役付加反応は、位置および立体選択的に進行することが知られている^{1,2}。得られた生成物は、ケト基や2つのエステル基を用いた様々な分子変換が可能である。しかし、一般的な炭素置換基の導入を立体選択的に行った例はこれまで報告されていない。本研究では、銅塩と不斉配位子存在下、入手容易かつ取り扱いやすいトリアルケニルボロキシンを求核剤に用いたエノンジエステルの不斉共役付加反応を開発した。銅塩と不斉配位子の種類とその量比を検討した結果、様々なアルケニル基を高エナンチオ選択的に導入することに成功した。本反応では、求電子剤の活性化を担うルイス酸としての銅種と、炭素求核剤となるアルケニル銅種が協奏的に作用した二触媒系で進行していることが示された。



[1] M. A. Horwitz, J. L. Fulton, J. S. Johnson, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5783.

[2] J. L. Fulton, M. A. Horwith, E. L. Bruske, J. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3385.