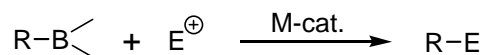


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学ディビジョン

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-1. C-C 結合生成
小項目	3-1-13. 有機ホウ素化合物を用いる反応

概要（200字以内）

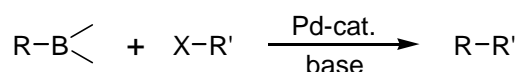
有機ホウ素化合物は、扱いやすさや低毒性とともに活性化剤の使い分けによる反応制御が容易であるため、現代の精密有機合成化学における優れた炭素-炭素結合形成の試薬として利用されている。近年、特に金属触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応が飛躍的な進歩を遂げている。しかしながら、使用できるホウ素上の有機基および反応における立体選択性等に問題がある。これらを解決することで、より実用的な炭素-炭素結合法を確立する必要がある。



現状と最前線

1. パラジウム触媒を用いた有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化物のクロスカップリング反応

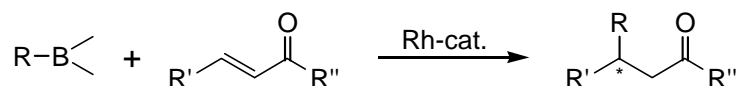
標記反応は開発されて20年以上となり、これまでに様々な天然物、医薬品、農薬および機能性有機材料などの合成に多数利用されてきた。その実用性の高さから、本反応は「鈴木-宮浦カップリング」と呼ばれており、日本発の炭素-炭素結合における最も輝かしい成果の一つと言える。その間、ホウ素上およびハロゲン上の有機基の組見合わせについても熱心な研究が続けられてきた。しかし、現状においてはアルキル-アルキルの組み合わせについて問題が残っている。特に第二級アルキルおよび第三級アルキル同士の組み合わせについてはほとんど研究例が無い。この問題を解決することで、カップリング反応の一般性が向上するとともに不斉の炭素-炭素結合形成反応への展開も期待できる。



2. ロジウム触媒を用いた有機ホウ素化合物の共役エノンへの1,4-付加反応

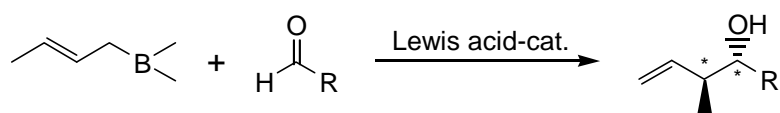
標記反応は開発されて10年となり、この間に不斉合成への応用も熱心に行われてきた。本法もまた世界中の大学や企業での研究が行われており、日本発の炭素-炭素結合における最も輝かしい

成果の一つと言える。しかし、現在利用可能なホウ素上の有機基は主にアリール型およびビニル型であり、アリール型、ベンジル型およびアルキル型ホウ素化合物の利用は手付かずである。また、不斉反応における不斉配位子も多数報告されてはいるが、ホウ素上の有機基およびエノンの構造がある一定条件を満たす場合に限られる。ホウ素上の有機基およびエノンの構造によらず高い不斉収率を実現するより一般性の高い不斉配位子の開発が望まれている。



3. ルイス酸を用いたアリール型ホウ素化合物のカルボニル化合物の付加反応

アリール型ホウ素化合物のカルボニル化合物への付加反応は、様々な天然物、医薬品、農薬および機能性有機材料などの合成に利用されてきた有用な炭素-炭素結合形成法である。特にホウ素上に不斉補助基を有するアリール型ホウ素化合物は不斉合成によく利用されている。しかし、これら不斉補助基はホウ素原子に対して量論量以上に必要であり、不斉触媒化が求められている。一つの可能性としては不斉ルイス酸触媒を用いることが挙げられる。5年ほど前に、アリールボロン酸のピナコールエステルアルデヒドへの付加反応が、1.0 mol%のルイス酸を用いることにより触媒反応化出来ることが明らかにされた。反応は立体特異的に進行し、E体のクロチルボロネートからはアンチ体のホモアリールアルコールが、Z体のクロチルボロネートからはシン体のホモアリールアルコールがそれぞれ高い異性体純度で得られる。不斉触媒反応化も試みられており、その不斉収率は50%である。従って、より少ない量のルイス酸触媒を用いたより不斉収率の高い反応の実現が望まれる。



将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

鈴木-宮浦カップリングにおける第二級以上のアルキルボランとハロゲン化アルキルの利用
1,4-付加におけるアルキルボランの利用とより一般性の高い不斉触媒の開発

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

アリールボレーションにおけるルイス酸の高活性化と不斉収率の改善

キーワード

有機ホウ素化合物、鈴木-宮浦カップリング、1,4-付加、アリールボレーション、金属触媒

(執筆者： 石山 竜生)