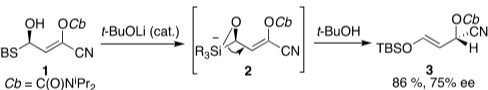


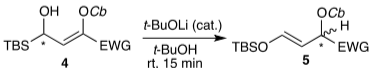
# 31V-pm10

共役性電子求引性基に隣接するキラルカルバニオンの立体化学的安定性の評価  
佐々木 道子<sup>1</sup>, ○藤原 美智<sup>1</sup>, 武田 敬<sup>1</sup>(<sup>1</sup>広島大院医歯薬)

【目的】われわれは最近, ホモキラルな  $\alpha$ -シリルアルコール誘導体 **1** を *t*-BuOH 中触媒量の *t*-BuOLi で処理すると, シリケート中間体 **2** を経てエノールシリルエーテル誘導体 **3** が高い不斉収率で生成することを報告した(*Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3363-3366). 本反応によって, 従来不可能と考えられていたニトリル基の隣接位にキラルカルバニオンを発生させ, 完全にラセミ化すること無く捕捉できることが明らかになった. この知見をニトリル基以外の電子求引性基を有する基質に適用し成績体の鏡像体比を比較すれば, 電子求引性基がキラルカルバニオンの立体化学的安定性に及ぼす影響を定量的に評価できるのではないかと考え, 種々の電子求引基 (EWG) を有する基質 **4** を用いた不斉転写反応を検討した.



【結果】**4** を *t*-BuOH 中 0.05 当量の *t*-BuOLi で処理したところ, ニトリル, アミド, エステル, ケトンの順に成績体の ee が小さくなったことから, 上記の順で隣接位のキラルカルバニオンの立体化学的安定性が減少することが明らかになった. 現在, ホスホリル基などのヘテロ原子置換基を有する基質についても検討を行っている.



EWG	yield (%)	ee (%)
CN	86	75
C(O)NMe <sub>2</sub>	48	42
CO <sub>2</sub> Et	92	32
C(O)Ph	57	0