

30amA-627

不均一系カルボラン水銀トリフラートを用いた1,3-ジエン環化反応

○山本 博文¹, 瀬山 浩市郎¹, 浜内 洋志¹, 塩見 慎也¹, 佐々木 郁雄¹,
今川 洋¹, 宮高 透喜¹(¹徳島文理大薬)

【背景・目的】昨年、著者らは二価水銀塩が中性ホウ素クラスターとして知られるカルボラン上の炭素と安定な共有結合を形成することを見だし、*m*-カルボランをシリカゲルと水銀塩との架橋分子として利用した不均一系水銀クロライド(**1**)を開発した。本触媒は、銀トリフラート存在下、アリルアルコールとトシルアミドとの炭素-窒素結合形成反応をはじめ、活性アリールとの炭素-炭素結合形成反応を効果的に触媒する。20回以上の再利用が可能で、綿栓ろ過などの簡便な手法で使用後の水銀試薬を高収率(>99.999%)に回収できる。また、速度論的支配にある反応においては、カルボランが三次元的に嵩高い置換基として機能することで、高い位置選択性を発揮する。今回は、この不均一系試薬がもつ反応特性に着目することで、新たに1,3-ジエン化合物を基質としたエキソ選択的な炭素-炭素結合形成反応の開発に取り組んだ。

【結果】種々の共役ジエンを基質に分子内環化反応を試みたところ、高い触媒活性とエキソ選択性が示された。さらに、回収後の触媒が再利用できることも確認した。現在、反応系中に観察される極微量(5.9 ppb 以下)の残留水銀塩の正体を確認するため、ICP-MS 解析を検討中である。

