

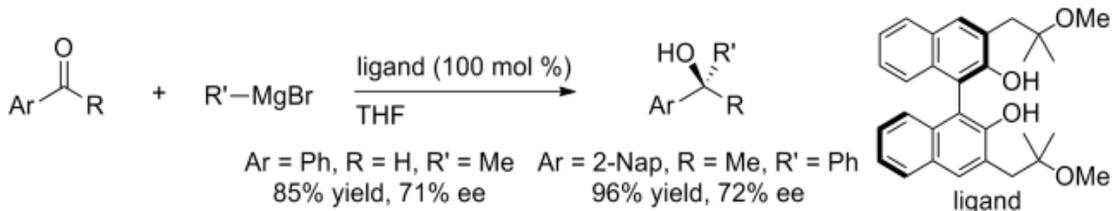
28C-am09S

Grignard 試薬を求核剤としたカルボニル化合物の不斉 1,2-付加反応

○大坂間 順規¹, 中島 誠¹ (¹熊本大院薬)

【目的】 Grignard 試薬は、有機化学において非常に有用なアルキル化試薬である。しかし、その反応性の高さから、そのまま不斉 1,2-付加反応へと利用するには、化学量論量以上の不斉配位子を必要とする。当研究室では、BINOL 誘導体と *n*-ブチルリチウムから調製した複合体が、高活性不斉触媒として機能することを報告している¹。そこで、BINOL 誘導体と Grignard 試薬から同様に形成されるキラルなマグネシウム複合体が、アルキル化反応において、効果的に不斉誘起を促す配位子となることを期待し、検討を開始した。

【方法・結果】 まず、Grignard 試薬とともに、合成した様々な構造の BINOL 誘導体を 100 mol % 用い、不斉アルキル化反応における立体選択性発現の傾向を探ることとした。BINOL 誘導体の THF 溶液を適当な温度へ冷却し、Grignard 試薬を滴下した後、カルボニル化合物を添加した。その結果、下図に示す配位子を用いた際、アルデヒド、ケトンいずれを求電子剤とした場合においても良好な立体選択性にてキラルアルコールを得ることができた。現在、配位子の更なる構造最適化、基質適用範囲の拡大、不斉配位子の触媒化など検討中である。



- 1) Kotani, S.; Kukita, K.; Tanaka, K.; Ichibakase, T.; Nakajima, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4817-4825.