

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		アシルシランの光化学を基盤とする新規炭素-炭素結合生成手法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of novel carbon-carbon bond forming reactions utilizing photochemistry of acylsilanes			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) クサマ	名) ヒロユキ	研究期間 B	2010 ~ 2012 年
	漢字 CB	草間	博之	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Kusama	Hiroyuki	研究機関名	東京工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京工業大学大学院理工学研究科・准教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) アシルシラン類に中性条件下で光照射を行うと、シロキシカルベン種への異性化が起こることは古くから知られているが、これにより生じるカルベン種の反応性に関してはアルコールの O-H 結合やシランの Si-H 結合への形式的挿入反応などが報告されているに過ぎず、炭素-炭素結合形成などの有機合成手法へ利用した例はこれまでほとんど報告されていなかった。 本研究では、光化学的に発生させたシロキシカルベン種を利用する新規分子変換手法の開発を目指し、まずシロキシカルベン種が求核的性質を示すことに着目し、ボロン酸エステル類を求電子剤として用いた反応の検討を行った。その結果、中性条件下、室温でアシルシランとボロン酸エステルとの等量混合物に光照射を行い、反応後の粗生成物を空气中で塩酸処理すると、分子間カップリングの進行したケトンが高収率で得られることを見出した。この反応は、光異性化で生じたシロキシカルベンがボロン酸エステルに付加することで一旦ボラートが形成された後、ホウ素上置換基の 1,2-転位が進行することで炭素-炭素結合が形成され、さらに特異なアルコキシ交換反応と反応後処理時の酸素酸化により生成物が得られるというものである。この反応は様々な置換基を有するアシルシラン、ボロン酸エステルに適用可能であり、対応するケトンを遷移金属触媒を用いることなく簡便に合成できる点が特徴である。またシロキシカルベン種は、イソシアナートや二酸化炭素（一気圧）などの求電子剤とも容易に反応し、分子間炭素-炭素結合形成が実現できることも明らかとした。 さらに、シロキシカルベン種とイソキノリン類とのイリド形成反応が効率よく進行することを見出し、このイリドはフマル酸エステル類と分子間付加環化反応を起こして多環性化合物を一挙に与えることを明らかとした。この反応は光異性化で発生させたシロキシカルベン種と求核剤との反応を利用した初めての合成反応であり大変興味深い成果である。					
キーワード FA	アシルシラン	光異性化	ボロン酸エステル	クロスカップリング	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Photochemically Promoted Transition Metal-Free Cross-Coupling of Acylsilanes with Organoboronic Esters							
	著者名 ^{GA}	K. Ito, H. Tamashima, N. Iwasawa, H. Kusama	雑誌名 ^{GC}	Journal of the American Chemical Society					
	ページ ^{GF}	3716 ~ 3719	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	133
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

It is well known that acylsilanes upon photolysis isomerize to the corresponding siloxycarbenes. However, photochemically-generated siloxycarbenes have scarcely been employed for carbon-carbon bond forming reactions.

In this study, we succeeded in realizing a formal cross-coupling reaction of acylsilanes with organoboronic esters by photoirradiation under neutral, transition metal-free conditions at room temperature. In this reaction, siloxycarbenes generated by photoisomerization of acylsilanes reacted with boronic esters to give the formal B-C bond insertion intermediates, which underwent unique rearrangement to afford the cyclic α -alkoxyboronic esters. Acidic treatment of the resulting crude products under air furnished the cross-coupled ketones in good yields.