

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	α -アミノボロン酸誘導体の新規不斉合成法の開発		
研究テーマ (英文)	Development of novel asymmetric synthesis of α -aminoboronic acid derivatives		
研究期間	2019年～2021年	研究機関名 奈良工業高等専門学校	
研究代表者	氏名	(漢字)	亀井 稔之
		(カタカナ)	カメイ トシユキ
		(英文)	Toshiyuki Kamei
	所属機関・職名	奈良工業高等専門学校 物質化学工学科 准教授	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

ニッケル触媒存在下、ビスピナコラトジボロンをホウ素源として用いたイミンに対する求核的なホウ素化反応を開発し、本反応が近年注目されているアミノ酸の等価体である α -アミノボロン酸の合成に利用できることを明らかにした。同様の銅触媒を用いる反応において必要である、窒素上の電子求引性置換基を、本反応は必要としない。配位子としては、トリシクロヘキシルホスフィンが最も良い収率で生成物を与えることが分かった。イミン炭素上、および窒素上の置換基を精査し、反応は酸化的付加、挿入、還元的脱離のメカニズムで進行していることが示唆された。

さらに反応を不斉反応へと展開した。ビピリジン配位子で反応が進行することに着目し、種々の窒素二座配位子を用いて反応の最適化を行った。*N*-ベンジリデンアニリンに対してピリジルオキサゾリン配位子、およびビスオキサゾリン配位子を用いて反応を行ったが反応は全く進行しなかった。

そこでビピリジン配位子に不斉骨格を導入することにし、その精査を行った。ボルムらが報告しているビピリジンの2, 2'位に1-ヒドロキシエチル基が導入された配位子を用いたところ、わずかながら反応が進行することが分かった。収率が低い原因をヒドロキシ基のプロトンであると考え、ヒドロキシ基をメチル基で保護した配位子を用い、*N*-ベンジリデンアニリンのポリル化反応を行った。付加生成物に対して、窒素上をアセチル保護することにより生成物を単離し、中程度の収率、中程度の鏡像異性体過剰率で目的とする α -アミノボロン酸誘導体を得ることに成功した。さらに同様の骨格を持つビピリジン配位子の検討を行ったが、ビピリジン周りの立体障害が少しでも大きくなることにより反応の収率が低下することが判明した。

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	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
雑誌	論文課題				
	著者名		雑誌名		
	ページ	~	発行年		巻号
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ
図書	書名				
	著者名				
	出版社		発行年		総ページ

英文抄録 (100語~200語程度にまとめてください。)

Nickel-catalyzed nucleophilic borylation of imines by using bis(pinacolato)diboron as boron source was developed to afford α -amino boronic acids which have been attracted as peptide mimetics. The best ligand of this reaction is tricyclohexylphosphine to give racemic products in good yield. The electron-withdrawing groups on nitrogen are not necessary to promote the addition. Enantioselective reaction was also studied. The series of bidentate nitrogen ligands were evaluated, because using bipyridine as ligand gave the racemic product in moderate yield. Pyridyl oxazoline and bisoxazoline ligands were demonstrated to result in no reaction. The Bolm's type 2,2'-(1-hydroxyethyl)bipyridine ligand promote the borylation to *N*-benzylideneaniline and gave the product in low yield. The dimethyl protection of Bolm's ligand improve the reaction to provide the product after acetyl protection of amino group in moderate yield and enantiomeric excess.