

奨励賞

溝口 玄樹氏（岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域・准教授）

（業績）「ホウ素アート錯体の特性を活かした分子構築法の開発」



有機ホウ素化合物は、現代有機合成化学において欠かすことのできない分子群であり、合成中間体や機能性分子として幅広い領域で活用されている。すでに多くのエレガントな反応が確立された成熟した分野にもかかわらず、多様なホウ素化合物の効率的合成を目指す新たな方法論の開発は、先端研究として大きな注目を集めている。溝口氏は、構造多様なアルキルボロン酸をターゲットに、ホウ素アート錯体の特性を引き出す変換反応に焦点を当て、その開発に注力してきた。シンプルなアルケニルホウ素から、そのアート錯体の1,2-メタレート転位を駆使することで、複雑な三次元構造をもつアルキルホウ素を効率的に合成することに成功している。以下に代表的な業績の概要について示す。

1. π 結合をメタレート転位のトリガーとして用いるカップリング反応の開発

炭素求電子剤を用いてアルケニルボロン酸エステルアート錯体のメタレート転位を誘起すると、2つの炭素-炭素結合を形成しながらアルキルボロン酸を一挙に複雑化できる。同氏は、 π 結合を求電子剤としてメタレート転位を引き起こすことで、反応の進行に伴い開裂した π 結合が新たな反応点となるカスケード反応が進行することを見出し、メタレート転位を多成分連結型反応に組み込むことに成功した。

歪んだ π 結合をもつアラインを求電子剤とすることで、アルケニルボロン酸エステルのアニュレーション反応が進行する。求核剤によりアート錯体を形成したのちアラインを作用させると、ビニル基のアラインへの付加、メタレート転位、アラインから生じたアリールアニオンのホウ素への環化が連続的に進行し、環状ボリン酸を与えることを見出した。環状ボリン酸のもつ炭素-ホウ素結合の変換により様々な誘導体化が可能であり、シンプルな基質から、最大3つの炭素-炭素結合を形成しながら多置換アルキルボロン酸を構築することに成功した。また、カルボカチオン中間体を経由する変換において、リチウムイオンのキレーションによる配座制御が、立体選択的なメタレート転位を促進する反応機構を明らかにした。

また、ケテンを求電子剤として利用することで、多成分連結反応の開発に成功している。上記と同様に調製し

たアート錯体に対してケテンを作用させると、カルボニル π 結合を切断しながら付加・メタレート転位・オキシアニオンのホウ素への環化が進行し、ホウ素エノラートを与えた。この中間体は求電子剤で捕捉することが可能であり、様々なヘテロ原子を導入可能な四成分連結反応の実現に成功した。置換基や官能基の許容性も高く、構造多様な β -ボリルケトンの1段階合成法として有用である。

2. 環状のアルケニルボラートのメタレート転位による炭素環の立体選択的合成

同氏は、環構造を含んだアート錯体のメタレート転位が、炭素環ボロン酸の立体選択的合成に有用であることを実証した。歪んだ π 結合をもつシクロプロピルボラートの、セレン化剤をトリガーとするメタレート転位により多置換のシクロプロピルボロン酸が高効率・高立体選択的に得られることを見出した。さらに、シクロプロパン環上に*cis*ジビニル構造を導入する系を設計し、Cope転位との組み合わせにより7員環の炭素環ボロン酸の合成にも展開できることを示した。

また、環縮小型のメタレート転位によっても高度に官能基化された炭素環が合成できることを見出した。内部アルケニルボロン酸エステルとシアノカルバニオンとの環化により調製される環状のアート錯体を中間体とし、セレン化剤をトリガーとするメタレート転位を行うことで3連続立体中心を制御しながらインダニルボロン酸を合成することに成功した。四級炭素の構築も可能な手法であり、生物活性分子などに含まれる3次的に複雑な炭素環構造の合成に有用であると期待される。

以上のように、溝口氏はホウ素の特性を生かした新たな分子構築法の開発を展開している。すでに形成された骨格にホウ素を導入するのではなく、ホウ素に特有の反応性を駆使して骨格を組み上げながらホウ素化合物を多様化する化学の発展に大きく貢献しており、国内外から高い評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞にふさわしいものと認める。

【略歴】平成25年 北海道大学大学院総合化学院博士課程修了

現在 岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域 准教授