

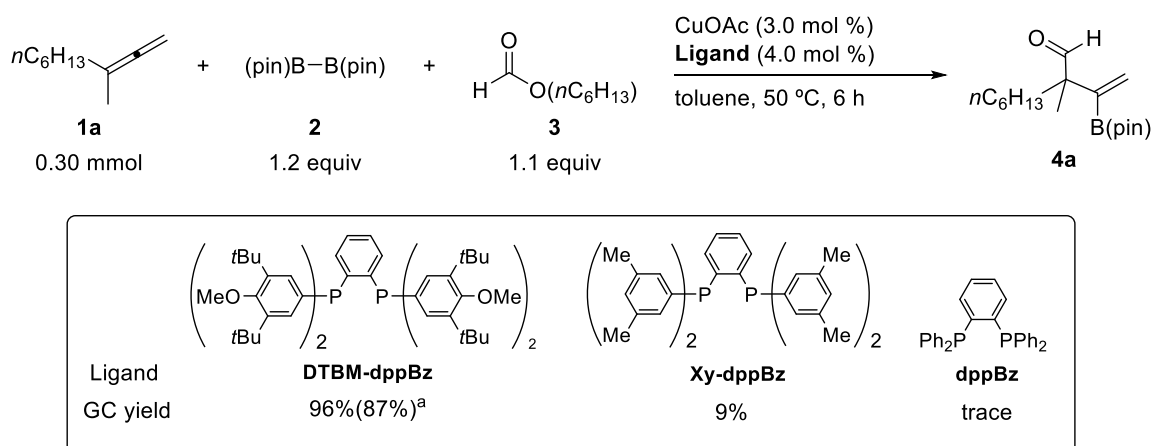
触媒有機化学に関する研究
Studies on Catalytic Organic Chemistry

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 辻 康之

研究成果概要

1,2-ジエン (**1a**)、ビスピナコラートジボロン (**2**)、ギ酸ヘキシル (**3**) を基質として用い、反応条件の最適化を行った。その結果、酢酸銅(I)、配位子として DTBM-dppBz を用い、トルエン溶媒中 50 °C で 6 時間反応させることによりボラホルミル化反応が進行し、生成物 **4a** が高収率で得られた(スキーム 1)。一方、立体的に小さな dppBz、Xy-dppBz を配位子として用いた場合、収率が大幅に低下することが分かった。

Scheme 1. Ligand Effect of Boraformylation of Allene **1**.



基質適用範囲を検討したところ、様々な 1,2-ジエンで目的の反応が進行することが分かった。アセタールを有するアレンや、塩素官能基を有するアレンに対しては良好な収率で目的物が得られた。一方、ヨウ素官能基やエステル部位を有するアレンでは反応性が低下し、中程度の収率となった。本反応では、まず、 $B_2(pin)_2$ と銅カルボキシレートが反応しボリル銅種が生成する。次にこのボリル銅種がアレンに付加し、ボリル基置換アリル銅種が生じる。続いてこのアリル銅種とギ酸エステルが六員環遷移状態を経由しアリル銅種の γ 位で反応することにより中間体が生成する。本中間体から銅アルコキシドが脱離することで目的生成物が得られ、続く $B_2(pin)_2$ との反応により、ボリル銅種が再生することで触媒サイクルが完結すると考えられる。

発表論文(謝辞なし)

1) Fujihara, T.; Sawada, A.; Yamaguchi, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 1539–1543.