

銅触媒を用いた内部アルキンの位置選択的・立体相補的シリルホウ素化反応

(京都大学) ○高岡 裕太・大村 智通・杉野目 道紀

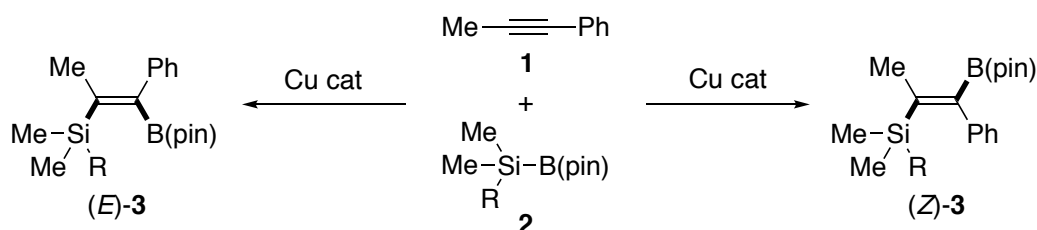
Copper-Catalyzed Regioselective Stereodivergent Silaboration of Internal Alkynes (*Kyoto University*) ○Yuta Takaoka, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome

We report a copper-catalyzed regioselective stereodivergent silaboration of 1-phenyl-1-propyne (**1**) to afford 1-boryl-1-phenyl-2-silyl-1-propenes **3**. This regioselectivity was opposite to the reaction of the same substrate using palladium or platinum catalysts reported previously. The stereochemistry of the double bond was affected by the solvent, concentration, and a substituent on the silicon atom. Based on this stereochemical control, we achieved selective synthesis of both *E* and *Z* isomers.

Keywords : Copper Catalyst; Silaboration; Alkyne; Regioselective Synthesis; Stereodivergent Synthesis

末端アルキンのシリルホウ素化では、触媒や反応条件による相補的な位置および立体選択性の制御が達成され、異性体のつくり分けが実現している^{1, 2)}。一方、内部アルキンのシリルホウ素化で異性体をつくり分けることは困難であった。今回、銅触媒を用い、内部アルキンの位置選択的・立体相補的シリルホウ素化を達成したので報告する。

銅触媒の存在下、1-フェニル-1-プロピン(**1**)とシリルボラン **2** を反応させたところ、シリルホウ素化が位置選択的に進行し、1-ボリル-1-フェニル-2-シリル-1-プロペン **3** が生成した。パラジウムや白金触媒を用いた場合³⁾とは完全に逆の位置選択性が観測された。二重結合の立体化学は、用いる溶媒や濃度、**2** のケイ素上の置換基に大きく影響を受け、これを利用した幾何異性体のつくり分けを達成した。



1) T. Ohmura, K. Oshima, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2008**, 1416.

2) T. Ohmura, K. Oshima, H. Taniguchi, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12194.

3) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1999**, 55, 8787.