

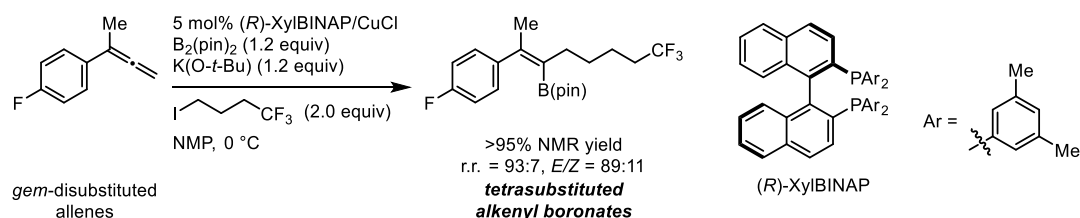
アレン類のアルキルホウ素化反応による四置換アルケニルホウ素化合物の立体選択的な合成

(北大院工¹・WPI-ICReDD²) ○白鳥 友万¹・小澤 友¹・遠藤 康平¹・伊藤 肇^{1,2}
 Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenyl Boronates via Alkylboration of Allenes
 (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Yuma Shiratori,¹ Yu Ozawa,¹ Kohei Endo,¹ Hajime Ito^{1,2}

Organoboron compounds have been widely used as synthetic intermediates and reagents for pharmaceuticals and functional materials. In particular, multisubstituted alkenyl boronates with well-defined stereochemistry can be important building blocks in the synthesis of complex carbon skeletons. Recently, we achieved stereoselective synthesis of differentially 2,3,3-trialkyl-substituted allylic boronates through copper(I)-catalyzed alkylboration of *gem*-disubstituted allenes bearing two alkyl groups.¹⁾ In this study, alkylboration was carried out on *gem*-disubstituted allenes bearing an aryl group as shown in the figure below, under the similar reaction conditions as in the previous study. In contrast to the previous study, alkylboration of these allenes afforded alkenyl boronates with high selectivity. As results of the study, (*E*)-alkenyl boronates were obtained with high stereoselectivity by using bulky bisphosphine ligands. This method established a method for stereoselective synthesis of differentially 1,2,2-trisubstituted alkenyl boronates.

Keywords : Copper(I) catalyst; Diboron; Allenes; Stereoselective reaction; Alkenyl boronates

有機ホウ素化合物は医薬品や機能性材料の合成中間体として幅広く用いられている。とりわけ、多置換アルケニルホウ素化合物は、複雑な生理活性物質のビルディングブロックとして有用である。当研究室では以前に、銅(I)/ジボロン触媒系とアルキルハライドを用いて *gem*-ジアルキル置換アレン類をアルキルホウ素化することによって、アリルホウ素化合物を高い立体選択性で合成している¹⁾。本研究では、下図のようなアリール基が置換した *gem*-二置換アレンに対して、先行研究と同様の反応条件でアルキルホウ素化反応を行った。以前の研究とは異なり、このアレン類に対するアルキルホウ素化反応では、ボリル銅種のアレンに対する付加位置が逆転し、アルケニルホウ素化合物が高い選択性で得られた。また、ビスホスフィン配位子のリン原子上の置換基が嵩高い場合に、高い *E/Z* 選択性の発現が見られた。結論として、四置換アルケン骨格を有するアルケニルホウ素化合物の立体選択的な合成を達成した。



1) Ozawa, Y.; Endo, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13865–13877.