

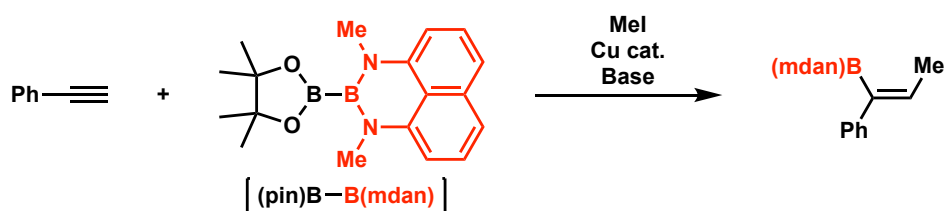
銅触媒を用いる末端アルキンの内部選択的三成分カルボホウ素化反応

(広島大院先進理工) ○対馬 拓海・金崎 達也・Rong Shang・中本 真晃・吉田 拓人
Copper-Catalyzed Internal-Selective Three-Component Carboboration of Terminal Alkynes
(Hiroshima University) ○Takumi Tsushima, Tatsuya Kanasaki, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Copper-catalyzed three-component carboboration of alkynes with a diboron and carbon electrophiles is a highly important method for synthesizing multisubstituted borylalkenes in regio- and stereo-defined manners. In the reaction of terminal alkynes with (pin)B–B(pin), the boron functionality is usually installed into a terminal carbon of alkynes probably owing to the inherent boron-Lewis acidity, and therefore reversing this regioselectivity is still challenging. Herein we disclose that internal-selective carboboration of terminal alkynes proceeds by using (pin)B–B(mdan) as a boron source. The reaction was found to be applicable to aromatic terminal alkynes, being difficult to use for the previous internal-selective carboboration.

Keywords : Carboboration; Copper catalyst; Terminal alkynes; Diboron; Regioselectivity

銅触媒を用いたジボロンおよび炭素求電子剤によるアルキンの三成分カルボホウ素化反応は、位置・立体化学を規定しながら多置換ボリルアルケンを供給できる極めて重要な手法である。末端アルキンの反応で、一般的なホウ素源である(pin)B–B(pin)を使用した際、ホウ素由来のルイス酸性のためか、ホウ素はアルキンの末端炭素に導入される場合が多い^{1,2)}。この位置選択性を逆転させることは挑戦的であり³⁾、今回我々は(pin)B–B(mdan)⁴⁾を利用することで、末端アルキンのカルボホウ素化反応が内部選択的に進行することを見つけた。反応は、既存法³⁾で内部選択性が達成できない芳香族末端アルキンにも適用可能である。



1) R. Alfaro, A. Parra, J. Alemañ, J. L. G. Ruano, M. Tortosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15165.

2) H. Yoshida, I. Kageyuki, K. Takaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 952.

3) W. Su, T.-J. Gong, Q. Zhang, Q. Zhang, B. Xiao, Y. Fu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6417.

4) T. Tsushima, H. Tanaka, K. Nakanishi, M. Nakamoto, H. Yoshida, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14381.