

亜鉛触媒を用いた 1,2-ジエンの位置選択的なシリルホウ素化反応

(京大院工) ○松田 侑真・藤原 哲晶

Zn-catalyzed regioselective silylboration of 1,2-diene (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yuma Matsuda, Tetsuaki Fujihara

The silylboration of unsaturated hydrocarbons is an excellent reaction that can simultaneously introduce a silicon and a boron functional groups. Until now, noble metal catalysts such as palladium have been used for the silylboration, but recently, the silylboration of alkynes has been achieved using copper catalysts. In this study, we found that the silylboration of 1, 2-diene proceeded using an inexpensive and low-toxic zinc catalyst.

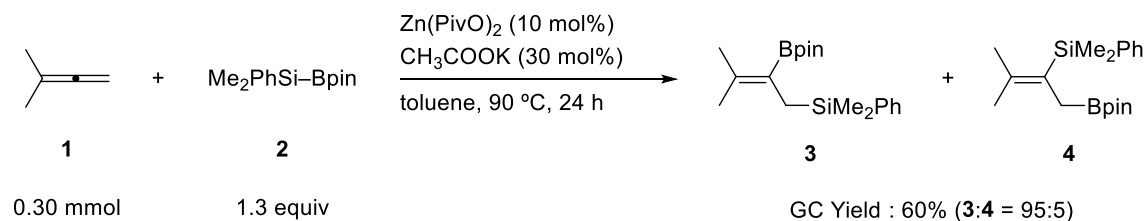
Employing zinc pivalate as a catalyst and potassium acetate as an additive, the reaction of 3-methyl-1,2-butadiene (**1**) with dimethylphenylsilylboronic acid pinacol ester (**2**) in toluene afforded the corresponding allylsilane (**3**) as the major product (Scheme 1). By adding an appropriate phosphine ligand, the regioselectivity can be switched.

Keywords : Silylboration; Zinc; Silylborane; 1, 2-Diene; Phosphine ligand

不飽和炭化水素のシリルホウ素化反応は、ケイ素官能基とホウ素官能基を同時に有機分子に導入することのできる優れた反応である。これまで、シリルホウ素化反応にはパラジウム触媒といった貴金属触媒が用いられてきたが^{1,2)}、ごく最近アルキンのシリルホウ素化反応が銅触媒を用いて達成されている^{3,4)}。本研究では、1,2-ジエンのシリルホウ素化反応が、安価かつ低毒性の亜鉛触媒を用いて効率よく進行することを見出した。

触媒としてピバル酸亜鉛、添加剤として酢酸カリウムを用い、3-メチル-1,2-ブタジエン (**1**) とジメチルフェニルシリルボロン酸ピナコールエステル (**2**) をトルエン溶媒中で反応させると、対応するシリルホウ素化体 (**3**) が主生成物として得られた (スキーム 1)。また、スキーム 1 の反応条件にリン配位子を添加することにより、無添加の場合と異なるシリルホウ素化体が高収率かつ選択的に得られることも明らかにした。

Scheme 1



1) Suginome, M.; Ohmori, Y.; Ito, Y. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 403.

2) Onozawa, S.; Hatanaka, Y.; Tanaka, M. *Chem. Commun.* **1999**, 1863.

3) Ohmura, T.; Takaoka, Y.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 4670.

4) Moniwa, H.; Shintani, R. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7512.