

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	拡張 π 共役系分子創製を指向した多官能性ホウ素化合物の新合成法				
研究テーマ (欧文) AZ	Synthesis of multifunctional organoboron compounds directed toward construction of extended π -systems				
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)ヨシダ	名)ヒロト	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	吉田	拓人	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Yoshida	Hiroto	研究機関名	広島大学大学院工学研究院
研究代表者 CD 所属機関・職名	吉田拓人・広島大学大学院工学研究院・准教授				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p><u>1. アルキン類の銅触媒ジホウ素化反応</u></p> <p>まず、4-オクチンとビス(ピナコラート)ジボロンとの反応をトルエン中 80°C で行い、触媒の最適化に取り組んだ。銅種には酢酸銅(II)を用い配位子を種々検討したところ、トリシクロヘキシルホスフィンを用いた際に、ジボロンのホウ素-ホウ素結合への4-オクチンの挿入(ジホウ素化反応)が最も効率よく進行することがわかった。そこで、次に最適配位子であるトリシクロヘキシルホスフィンを用い、アルキンの基質適用範囲を調査した。2-オクチン・5-デシン・ホモプロパルギルエーテルなどの脂肪族内部アルキン、ジフェニルアセチレンおよび種々の置換基を有する芳香族内部アルキン、1-フェニル-1-プロピン・1-フェニル-1-ブチンなどのアリール(アルキル)アルキン、いずれも良好な収率で対応するジボリルアルケンに導けることを明らかにした。従来アルキンのジボリル化には白金系触媒が用いられてきたが、この結果は、格段に安価な銅系触媒への移行を可能とする成果であり、ジボリルアルケン合成をより実用に即した技術へと発展させることができた。さらに、プロパルギル位にメキシ基を有するアルキンの反応では、三重結合部位とともにプロパルギル位炭素-酸素結合でのホウ素化も進行することがわかり、プロパルギルエーテルからは3つのホウ素部位を持つトリボリル化体を、1,4-ジメトキシ-2-ブチンからは4つのホウ素部位を持つテトラボリル化体を一段階合成することができた。</p> <p><u>2. ジホウ素化アセチレンの環付加反応</u></p> <p>ジホウ素化アセチレンを二官能性ホウ素化合物合成のための基幹素子として活用し、その三重結合部位の遷移金属錯体親和性を利用した、1,3-ジエンとの[4+2]環付加に取り組んだ。コバルトを触媒として用いると、数種のジエンとの環付加が円滑に進行し、生成物の芳香族化を経てオルトジボリルアレーンを高収率で得ることができた。</p>					
キーワード FA	ジホウ素化反応	銅触媒	ジホウ素化アセチレン		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

1. Cu-catalyzed diborylation of alkynes

In the presence of PCy_3 and $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, a B- B bond of bis(pinacolate)diboron was smoothly added across a C- C triple bond of 4-optyne in a *cis* fashion, affording a diborylation product in high yield. The reaction was also applicable to other aliphatic alkynes including 2-optyne, 5-decyne and a homopropargyl ether. In addition, diarylalkynes and aryl(alkyl)alkynes were smoothly convertible into the respective diborylation products under the copper catalysis. The most striking feature of the copper catalysis was observed in the reaction of propargyl ethers. Thus with the aid of the copper catalyst, 1,4-dimethoxy-2-butyne was found to be solely convertible into a tetraborylation product, 1,2,3,4-tetraboryl-2-butene, in which four C- B bonds were formed all in one pot by replacing the MeO groups with the boryl groups.

2. Cycloaddition of diborylethyne

Diborylethyne was found to be coupled with 1,3-butadienes via [4+2] cycloaddition in the presence of a cobalt catalyst, affording 1,2-diborylated cyclohexadienes, which could be transformed into 1,2-diborylated arenes by oxidative aromatization.