

## アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における $\pi$ 面選択性と反応機構

(高知大院総合) ○小川 渉太郎・高岡 要・金野 大助

$\pi$ -Facial Selectivity and Reaction Mechanism of the Hydroboration of Allylic Substituted Alkenes (*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Shotaro Ogawa, Kaname Takaoka, Daisuke Kaneno

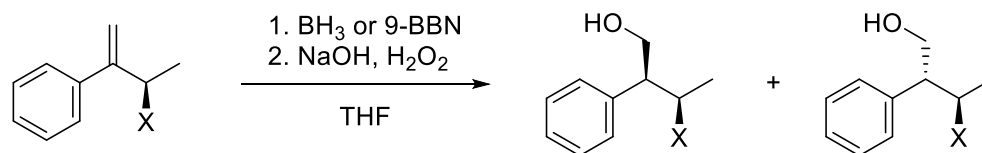
Hydroboration of terminal olefin which afford the primary alcohol with anti-Markovnikov adduct selectively is useful and important process in organic synthesis.  $\pi$ -Facial selectivities and reactivities of hydroboration of 3-substituted 2-phenyl-1-butenes were examined with  $\text{BH}_3$  and 9-BBN in THF. It was revealed that selective trends were reversed in hydroboration by  $\text{BH}_3$  or 9-BBN. MO calculation analysis of the mechanism of this reaction suggested that the reverses of  $\pi$ -facial selectivities result from intra- and intermolecular steric repulsion of the reacting species. Further structural analysis by MO calculation suggested that for substrates with oxygen substituents, the formation of intramolecular hydrogen bonds in the transition state structure would strongly affect the selectivity.

**Keywords :** Hydroboration;  $\pi$ -Facial Selectivity; MO Calculation

立体選択性の制御及び予測は有機合成上非常に有用であり、様々な反応における選択性発現機構の理論的解明が活発に行われている。本研究では、アリル位に置換基を有するアルケンのヒドロホウ素化反応における、 $\pi$ 面選択性発現機構の解明を目的として、アリル位に置換基を有する鎖状アルケンモデル分子として実験及び分子軌道計算を用いて解析を行った。

まず、モデル基質となる 2-フェニル-1-ブテン類を種々合成し、 $\text{BH}_3$  及び 9-BBN によるヒドロホウ素化反応を行い、置換基及びヒドロホウ素試薬の違いによる  $\pi$ 面選択性の変化を調査した。その結果、 $\text{BH}_3$  を用いた場合と 9-BBN を用いた場合で選択性の逆転が見られた。更に、アリル位に酸素置換基を持つ基質と持たない基質においても選択性の逆転が見られた。

また、この反応について分子軌道計算を行い、詳細な反応機構の解析を試みたところ、 $\pi$ 面選択性の変化は、ヒドロホウ素試薬の立体構造の違いや、アリル位置換基が酸素置換基を有する場合に形成される分子内水素結合に起因することが分かった。



X = OMe, OPh, OTBS, OH,  
Et, <sup>t</sup>Bu, Cl, SMe