

求電子的エーテル化を鍵とするスチレンの銅触媒ボリルアルコキシ化反応

(阪大院工) ○藤原 杏輔・中村 彰吾・平野 康次

Copper-Catalyzed Borylalkoxylation of Styrenes Based on Electrophilic Etherification
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Kyosuke Fujiwara, Shogo Nakamura, Koji Hirano

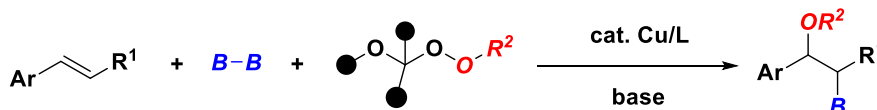
An ether is one of basic and important oxygen-containing functional groups in organic molecules and ubiquitously found in both fine and bulk chemicals. In addition to the conventional nucleophilic etherification using oxygen nucleophile, an umpolung-enabled electrophilic etherification using oxygen electrophiles is theoretically possible in ether synthesis. However, traditional electrophilic ether synthesis methods suffer from the low functional group compatibility and are restricted in the structural diversity of products. Thus, there still remains a large demand for further development of electrophilic etherification.

Our laboratory has recently reported several novel carbon-nitrogen bond formation reactions focusing on the concept of nitrogen umpolung as the key to electrophilic amination. In this study, we aim to extend the chemistry of electrophilic amination to electrophilic etherification by designing peroxides based on acetals as new electrophilic alkoxylation reagents. As a result, we have developed the copper-catalyzed borylalkoxylation of styrenes with diborons and peroxides. The details of the substrate scope and derivatization of the product will be presented.

Keywords : Copper catalysts; Electrophilic etherification; Styrenes; Borylalkoxylation; Peroxides

エーテルは最も基本的な含酸素化合物の一つであり、合成化学や生化学において重要な役割を果たしている。エーテル合成において、酸素を求核的に用いる従来の求核的エーテル化反応に加え、極性転換の概念に基づく、求電子的エーテル化もまた可能である。しかし、従来の求電子的エーテル化では、官能基許容性に課題があり、得られる生成物の構造多様性が乏しいものである。したがって求電子的エーテル化反応はさらなる発展の余地がある。^{1), 2)}

当研究室ではこれまで、窒素の極性転換の概念に着目した求電子的アミノ化を鍵とする新規炭素-窒素結合形成反応をいくつか報告している。³⁾ 本研究では求電子的アミノ化の化学を求電子的エーテル化へと拡張することを目指し、新たな求電子的酸素化試薬として、アセタールを基盤とする過酸化物をデザインした。これとジボランを用いることで、銅触媒存在下、スチレンのボリルアルコキシ化反応が進行することを見出した。基質適用範囲の詳細ならびに誘導化について報告する。



- 1) E. Orentas et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 9157.
- 2) N. Chiba et al., *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 1869.
- 3) K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 198.