

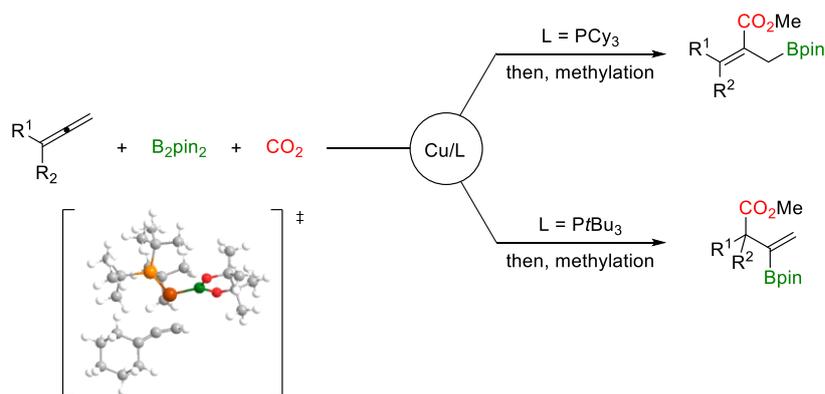
銅触媒による 1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応における反応機構の理論解析

(京大院工¹・北大触媒研²) ○山極 剛¹・仙波 一彦¹・長谷川 淳也²・藤原 哲晶¹
 Theoretical Study of Regiodivergent Boracarboxylation of 1,2-Dienes by Copper Catalysis
 (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Go Yamagiwa,¹ Kazuhiko Semba,¹ Jun-ya Hasegawa,² Tetsuaki Fujihara¹

Boracarboxylation of unsaturated hydrocarbons is a useful method for introducing boryl and carboxyl groups onto C–C multiple bonds in one step with carbon dioxide. To date, Cu-catalyzed boracarboxylations of alkynes¹, styrene derivatives², and 1,3-dienes³ have been reported. We have achieved the regiodivergent boracarboxylation of 1,2-dienes by a choice of suitable phosphine ligands on boryl copper.⁴ In this study, we clarified that steric repulsion between the ligand and 1,2-diene was the main factor for controlling the regioselectivity by DFT calculation.

Keywords : DFT Calculation; Regiodivergent; Carbon Dioxide; Borylation; 1,2-Diene

ボラカルボキシ化反応は炭素–炭素多重結合にホウ素官能基と、二酸化炭素由来のカルボキシ基を一段階で導入できる優れた反応である。これまでに、銅触媒によるアルキン¹⁾、スチレン誘導体²⁾、および 1,3-ジエン³⁾のボラカルボキシ化反応が報告されている。我々は最近、1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応において、適切なリン配位子によって生成物の位置選択性を制御できることを見出した⁴⁾。本研究では、ボリル銅の 1,2-ジエンへの付加段階について DFT 計算による反応経路探索を実施し、ボリル銅上の配位子と 1,2-ジエンとの立体反発が位置選択性を決定する要因であることを明らかにした。



1) Zhang, L.; Cheng, J.; Carry, B.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14314–14317.

2) Knowlton, S. W.; Popp, B. V. *Organometallics* **2022**, *41*, 1883–1891.

3) Yao, H.; Ji, W.; Feng, Y.; Qian, C.; Yue, C.; Wang, Y.; Huang, S.; Wang, M.-Y.; Ma, X. *Chin. Chem. Let.* **2024**, doi: 10.1016/j.ccl.2024.110076.

4) Yamagiwa, G.; Kiyohara, K.; Fujihara, T. The 103th CSJ Annual Meeting, K406-4am-05, **2023**.