

アルケンの添加による Si-H ホウ素化の効率改善を利用したシリルボラン合成

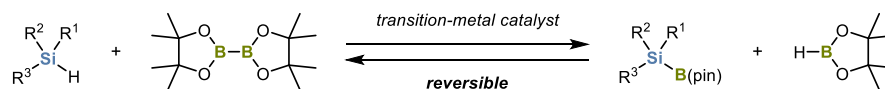
(北大院総化¹・北大院工²・WPI-ICReDD³) ○澤田 琴美¹・高橋 陸朗¹・伊藤 肇^{2,3}
 Improved Si-H Borylation: Synthesis of Functionalized Silylboranes Enabled by Terminal Alkene Addition (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ³*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Kotomi Sawada,¹ Rikuro Takahashi,¹ Hajime Ito^{2,3}

Silylborane compounds are synthetic intermediates for preparing both organoboron and organosilicon compounds. Transition metal-catalyzed Si-H borylation of hydrosilanes is a useful method for silylboranes synthesis.^{1,2} In this study, we demonstrated that the Si-H borylation includes a reverse reaction from the products, pinacolborane and silylborane, decreasing the product yields. We assumed that the addition of unsaturated hydrocarbon compounds could remove pinacolborane by *in-situ* hydroboration. Indeed, we successfully suppressed the reverse reaction and improved the efficiency of the Si-H borylation by adding terminal alkenes. Furthermore, we successfully achieved the Si-H borylation of functionalized hydrosilanes by using this improved reaction conditions.

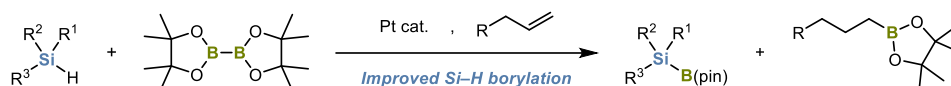
Keywords : Silylborane; Si-H Borylation; Diboron; Back Reaction; Hydrosilane

ケイ素-ホウ素結合を有するシリルボランは、有機ホウ素およびケイ素化合物の合成中間体として広く用いられている。シリルボランの有用な合成法として、遷移金属触媒を用いたヒドロシランのホウ素化反応がある^{1,2}。本研究ではこのホウ素化反応が可逆反応であり、反応で生成したピナコールボランとシリルボランが再び反応して原料へと戻る逆反応が存在することを明らかにした。また、この逆反応によってシリルボランの収率が低下する傾向にあることがわかった。そのうえで、不飽和化合物を添加してヒドロホウ素化反応を起こすことによりピナコールボランを除去して逆反応を抑えることを発想し、実際に末端アルケンの添加により目的物のシリルボランの収率を向上させることに成功した。さらに、末端アルケンの添加による効率改善を用いることにより、従来困難だったアルコキシ基などの官能基を有するヒドロシランのホウ素化反応を達成した。

a. Transition-metal-catalyzed Si-H borylation



b. This work: Improved Si-H borylation by adding terminal alkenes



1) Boebel, T. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics*. **2008**, 27, 6013.

2) Shishido, R.; Uesugi, M.; Takahashi, R.; Mita, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14125.