

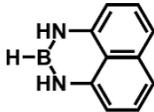
ナフタレン-1,8-ジアミノボラン HB(dan)

Naphthalene-1,8-diaminatoborane

明治大学 土本教授らは、「安定なアルキニルボロン化合物 [アルキニル-B(dan)] の合成法」、「ここで得られたアルキニル-B(dan) を用いての、直接カップリング反応によるアルキニル化合物の合成法およびテトラアリアルアルケンの合成法」を開発致しました¹⁾。

弊社ではアルキニル-B(dan)の合成に有用であるナフタレン-1,8-ジアミノボラン [HB(dan)] を販売しております。なお、HB(dan) はアリアル-B(dan)²⁾ やアルケニル-B(dan)³⁾ の合成にも有用であることが他の研究グループによって報告されています。

製品リスト

製品名	製品番号	包装
Naphthalene-1,8-diaminatoborane ナフタレン-1,8-ジアミノボラン 略称: HB(dan) CAS : 5656-71-3 FW : 168.01	 28198-65	1 g

特長

① 安定なアルキニルボロン化合物の合成

末端アルキンから安定なアルキニルボロン化合物 [アルキニル-B(dan)] を与えます。

② アルキニル化合物の合成

合成したアルキニル-B(dan)は、クロスカップリング反応に直接利用でき、様々なアルキニル化合物が得られます。

③ アルキニル-B(dan)を起点とするテトラアリアルアルケンの合成

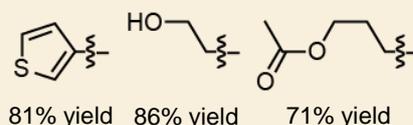
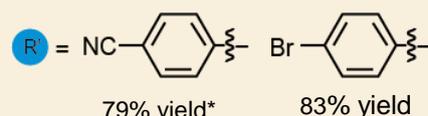
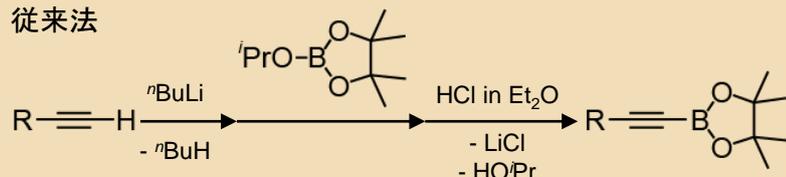
アルキニル-B(dan) に対するジボリル化と連続的な芳香環の導入により、テトラアリアルアルケンの位置および立体選択的な合成が可能です。

① 安定なアルキニルボロン化合物の合成¹⁾

従来法⁴⁾によるアルキニルボロン化合物の合成では、湿気に対して不安定で官能基選択性に乏しい有機リチウム試薬を用いる方法が一般的であり、多くの副生成物が生じてしまうことも問題でした。また、合成後のアルキニルボロン化合物の精製は、シリカゲルカラム利用不可の、もっぱら蒸留頼みでした。

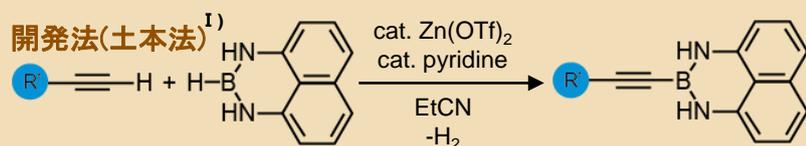
土本教授らは、B(dan) 基の安定性に着目し、Zn(OTf)₂ (Tf=SO₂CF₃) とピリジンに触媒とするアルキニル-B(dan)の合成法を開発しました。この反応は、安価な触媒で進行する、副生成物が水素のみの原子効率に優れた反応であり、官能基許容性にも富んでいます。得られるアルキニル-B(dan)は、シリカゲルカラムによる精製が可能な安定性を有している点で取り扱いやすく、様々な変換反応に利用可能な反応性を持ち合わせています(裏面参照)。

従来法



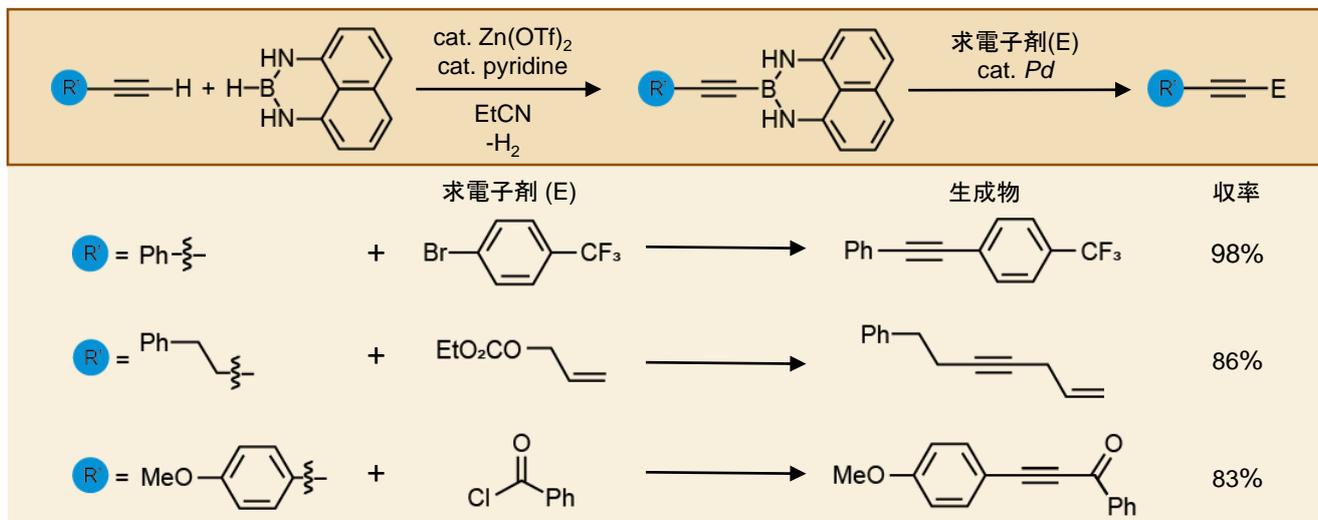
* 4-MeO-pyridine was used.

開発法(土本法)¹⁾



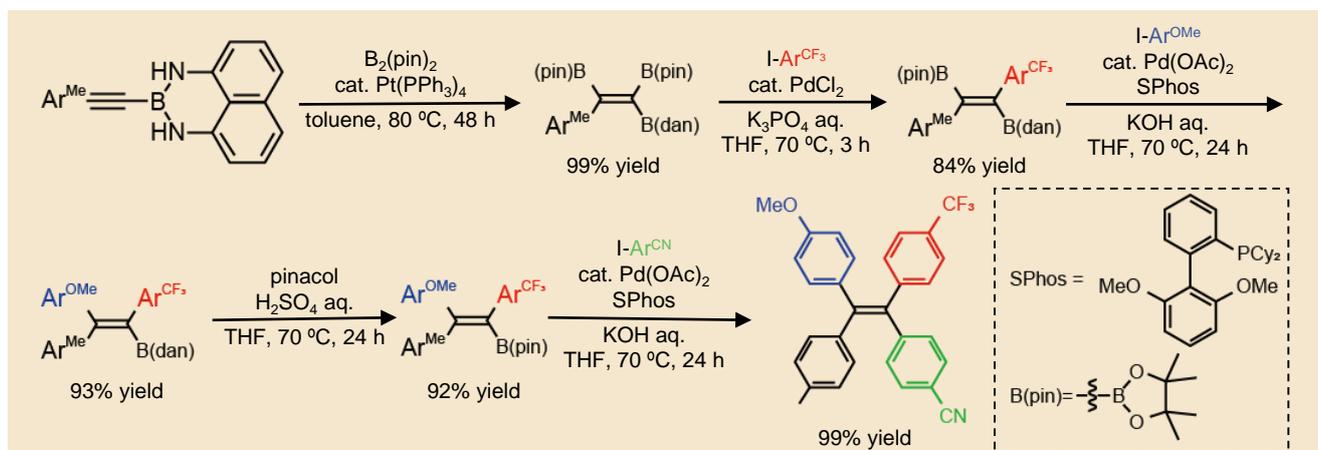
②アルキニル化合物の合成¹⁾

アルキニル-B(dan) の C(sp)-B(dan) 結合は、クロスカップリング反応によつての直接変換が可能であり、様々なアルキニル化合物に導くことができます。また、アリール-B(dan)⁵⁾ やアルケニル-B(dan)^{3b,5a)} もクロスカップリング反応に直接利用できることが明らかになっています。



③アルキニル-B(dan) を起点とするテトラアリールアルケンの合成^{1b)}

アルキニル-B(dan)に対してジボリル化を施すことで、環境の異なる三つのボリル基を有するトリボリルアルケンを合成します。さらに、連続的なクロスカップリングによる、位置及び立体選択的な芳香環の導入により、望みの位置に望みの芳香環を有するテトラアリールアルケンを高収率で合成することが可能です。



参考文献

- 1) a) T. Tsuchimoto, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 77. b) T. Tani, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 1815.
- 2) N. Iwadate, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1713.
- 3) a) N. Iwadate, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 558. b) K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17042.
- 4) L. Deloux, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10302.
- 5) a) H. Yoshida, *ACS Catal.* **2020**, 10, 346. b) Y. Mutoh, *ACS Catal.* **2020**, 10, 352.

関連特許

1)有機ホウ素化合物及びその製造方法 特許第6218077号

- 本記載の製品は、試薬（試験、研究用として用いる化学薬品）としての用途にご利用ください。
- 本記載の製品情報は予告なく変更する場合があります。最新情報は、弊社ホームページ「Cica-Web」をご確認ください。

関東化学株式会社
試薬事業本部

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
TEL : 03-6214-1090
HP : <https://www.kanto.co.jp>

OFB-07 (202404)