

ロジウム–アルミニウム複核金属錯体を触媒とする C–O 結合のボリル化反応

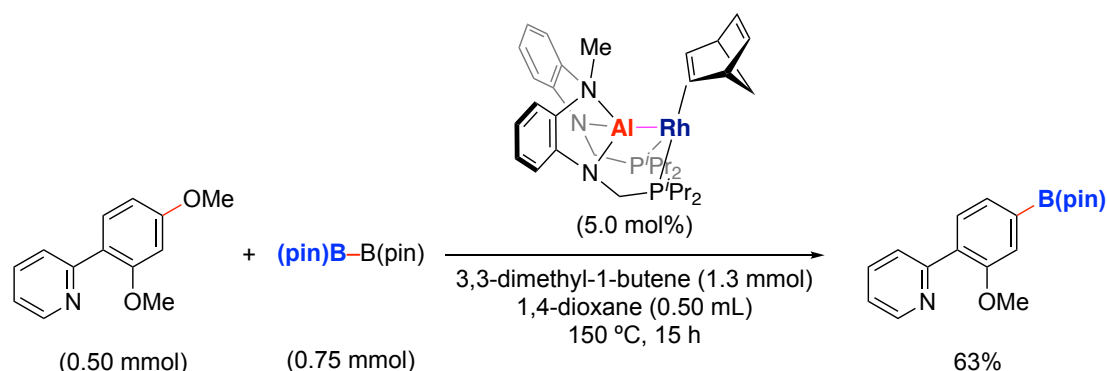
(京大院工) ○関 凜・原 尚史・齊藤 輝彦・中尾 佳亮

Catalytic C–O Bond Borylation by Rhodium–Aluminum Bimetallic Complexes (*Graduate school of engineering, Kyoto University*) ○Rin Seki, Naofumi Hara, Teruhiko Saito, Yoshiaki Nakao

Direct functionalization of Ar–O bonds enables efficient utilization of readily available phenol derivatives. Here, we report *ipso*-borylation of phenol derivatives via C–O bond cleavage by Rh–Al bimetallic complexes.¹⁾ For instance, treatment of 2-(2,4-dimethoxyphenyl)pyridine (0.50 mmol) with bis(pinacolato)diboron (0.75 mmol) in the presence of a Rh–Al bimetallic complex (5.0 mol%) and 3,3-dimethyl-1-butene (1.3 mmol) afforded a mono-borylated product. The borylation proceeded exclusively at the C4-position, which was difficult for conventional Ni-catalyzed C–O borylation reactions.²⁾ A plausible reaction mechanism supported by several experiments including the isolation of a reaction intermediate will also be discussed.

Keywords: C–O Bond; Borylation; Rhodium; Aluminum

Ar–O 結合の直截的な変換反応は、入手容易なフェノール誘導体をビルディングブロックとして用いるうえで、重要である。なかでも、多様な置換基へと変換可能なホウ素官能基の導入は、特に有用である。今回我々は、Rh–Al 複核金属錯体¹⁾が、フェノール誘導体のジボランによるホウ素化反応を触媒することを見出した。例えば、Rh–Al 錯体 (5 mol%), 3,3-ジメチル-1-ブテン (1.3 mmol) 存在下、2-(2,4-ジメトキシフェニル)ピリジン (0.50 mmol) に対してビス(ピナコラート)ジボロン (0.75 mmol) を、1,4-ジオキサン溶媒中150 °C で15時間反応させると、4位のメトキシ基のみが切断されたボリル化体が収率63%で得られた。この反応は従来の Ni 触媒系²⁾では進行しなかった。本発表では、本触媒反応の詳細および反応中間体の同定によって明らかとなった反応機構について報告する。



- 1) Hara, N.; Saito, T.; Semba, K.; Kuriakose, N.; Zheng, H.; Sakaki, S.; Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7070.
- 2) Zarate, C.; Manzano, R.; Martin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6754.