

アルコールにより促進されるニッケル(0)触媒を用いた α, β -不飽和カルボニル化合物に対するアリールボロン酸の共役付加反応

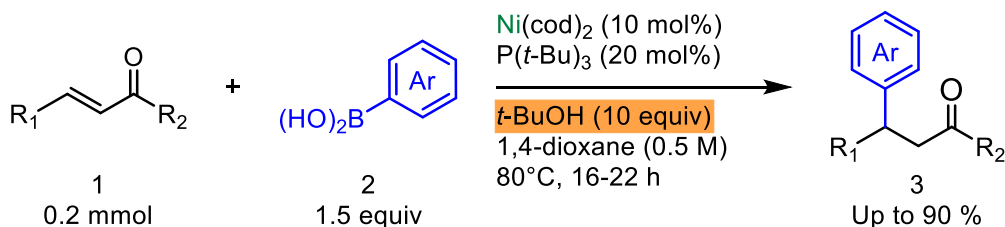
(阪大院工) ○後藤健太・岩本紘明・生越専介

Alcohol-Assisted Nickel(0)-Catalyzed Conjugate Addition of α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Arylboronic Acids (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kenta Goto, Hiroaki Iwamoto, Sensuke Ogoshi

Conjugate addition of organoboron compounds to α, β -unsaturated carbonyl compounds is one of the useful carbon-carbon bond forming reactions in synthetic organic chemistry. Tremendous examples of the conjugate additions using transition-metal catalysts such as rhodium and palladium have been reported. Whereas, the examples of the nickel-catalyzed conjugate addition is still scarce.¹ Furthermore, the efficiency and substrate compatibility of these reaction conditions were not high. In this study, we described a nickel(0)-catalyzed conjugate addition of arylboronic acids using various α, β -unsaturated carbonyl compounds. The detailed reaction optimization study indicated that the use of a stoichiometric amount of bulky alcohol and bulky monophosphine ligand are crucial for the high reaction efficiency.

Keywords : nickel catalyst; conjugate addition; α, β -unsaturated ester; organoboronic acid

有機ホウ素化合物の α, β -不飽和カルボニル化合物に対する共役付加反応は、有機合成化学上、有用な炭素-炭素結合形成反応の一つである。これまでにロジウムやパラジウムといった後周期金属触媒を用いた反応例は数多く報告されてきた。一方で、前周期金属触媒であるニッケル(0)を用いた反応は、その報告例は数例に限られ、その基質適用範囲にも制限があった¹。本研究において、我々は、 α, β -不飽和カルボニル化合物に対する、アリールボロン酸を用いたニッケル(0)触媒による共役付加反応を検討した。検討の結果、本反応には *tert*-ブタノールのような嵩高いアルコールが化学量論量必要であり、また、嵩高いモノホスフィンを用いることで対応する共役付加生成物 **3** が高収率で得られた。



[1] a) E. Shirakawa, Y. Yasuhara, T. Hayashi. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 768. b) Y. C. Hong, P. Gandeepan, S. Mannathan, W. T. Lee, C. H. Cheng. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2806.