

高配位アニオン性置換基を活用するバイメタリックアレーン類のフローマイクロ合成

(京大院工) ○川口倫子・芦刈洋祐・萬代恭子・相澤瑤子・永木愛一郎

Flowmicro Synthesis of Bimetallic Arenes utilizing Highly-Coordinated Anionic Functionalities (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tomoko Kawaguchi, Yosuke Ashikari, Kyoko Mandai, Yoko Aizawa, and Aiichiro Nagaki

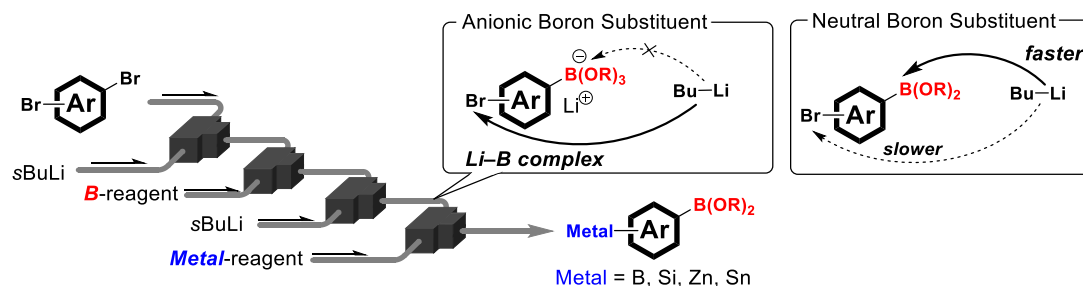
Bimetallic arenes, aromatic compounds bearing multiple and different metal groups, have an important role on a synthesis of natural compounds and medicines. Because of the high reactivity of metal groups, few synthetic approaches for bimetallic arenes were reported. Herein, we report a novel approach for a generation of bimetallic arenes by utilizing highly-coordinated anionic substituents as boryl group equivalents using flow microreactors.

In a flow microreactor, dibromoarenes were reacted with *s*BuLi, followed by a borylation using a boron reagent. ^{11}B NMR analyses indicated that the intermediate was a Li-B complex having a highly-coordinated anionic boron substituent. The intermediate was subsequently reacted with *s*BuLi and metalation reagent to generate the bimetallic arenes¹⁾.

Keywords : Flow Microreactor; Aryllithium; Bimetallic Arene; Borate

複数の異なる金属官能基を有する芳香族化合物（バイメタリックアレーン）は、天然物や医薬品の合成において重要な鍵を握っているが、その合成例は少ない。これは金属置換基を有するアリールハライドでは、金属置換基の反応性が高くハロゲン-リチウム交換反応が進行しないためである。我々は、フローマイクロリアクターを用いてブロモ基を有するアリールボラートを発生させ、その高配位アニオン性置換基をボリル基等価体として活用することにより、ハロゲン-リチウム交換反応と続くトランスメタル化が進行し、バイメタリックアレーン類が合成できると考え検討を行った。

フローマイクロリアクターを用いて種々のジブロモアレーンに *s*BuLi を作用させ、ホウ素試薬によりボリル化を行った。このとき生成する中間体がボラート（Li-B complex）であることを ^{11}B NMR より確認した。続いてフローマイクロリアクター中、本中間体に対し、*s*BuLi 及びスズや亜鉛などのメタル化試薬を作用させたところ、目的のバイメタリックアレーン類を合成することができた¹⁾。



1) Ashikari, Y.; Kawaguchi, T.; Mandai, K.; Aizawa, Y.; Nagaki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17039.