触媒反応を目指したクロム錯体のアレーン交換を利用する単純アレーンのホウ素化

(理研 CSRS) ○武藤 雄一郎・浅子 壮美・イリエシュ ラウレアン
Arene Exchange in a Chromium Complex Toward Catalytic Borylation of Simple Arenes

(RIKEN Center for Sustainable Resource Science) ○Yuichiro Mutoh, Sobi Asako, Laurean Ilies

Although the C-H arylation of [Cr(n⁶-arene)(CO)₃] under palladium/silver catalysis was

Although the C–H arylation of $[Cr(\eta^6\text{-arene})(CO)_3]$ under palladium/silver catalysis was reported, isolation of the arene chromium complexes as substrates was required.¹ We envisioned that C–H functionalization of simple arenes would be achieved by taking advantage of arene exchange with a tricarbonylchromium complex precursor, without the prior isolation. In the presence of $[Cr(\eta^6\text{-naphthalene})(CO)_3]$ as the $[Cr(CO)_3]$ source, o-xylene was reacted with $B_2(pin)_2$ and KF to afford the borylation product. This reaction should proceed through in situ generation of the o-xylene complex $[Cr(\eta^6\text{-}o\text{-xylene})(CO)_3]$ by arene exchange between o-xylene and the naphthalene complex, and the borylation of the thus formed o-xylene complex. *Keywords: Chromium;* π -Coordination; Arene Exchange; Borylation; C-H functionalization

クロムトリカルボニル $[Cr(CO)_3]$ に π 配位したアレーンのパラジウム/銀触媒 C-H アリール化が報告されているが、アレーンクロム錯体 $[Cr(\eta^6\text{-arene})(CO)_3]$ を基質として単離する必要がある 1)。われわれは、基質としてアレーン錯体を単離することなく、単純アレーンをホウ素化することに成功した。たとえば、前駆体としてナフタレンクロム錯体 $[Cr(\eta^6\text{-naphthalene})(CO)_3]$ の存在下、o-キシレンと $B_2(pin)_2$ と KF の混合物を加熱すると、o-キシレンのホウ素化物が得られた。この反応は、ナフタレン錯体と o-キシレンの間でアレーン交換が起こり、 $[Cr(CO)_3]$ への π 配位により活性化されたキシレンがホウ素化される。

$$\begin{array}{c|c} [Cr(\eta^6\text{-naphthalene})(CO)_3] \\ B_2(\text{pin})_2 \\ KF \\ AcOH \\ \\ \hline \\ -\text{naphthalene} \\ \\ \hline \\ -\text{naphthalene} \\ \\ \hline \\ OC \\ CO \\ CO \\ CO \\ CO \\ \\ \hline \end{array}$$

1) (a) Ricci, P.; Krämer, K.; Cambeiro, X. C.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13258–13261. (b) Panigrahi, A.; Whitaker, D.; Vitorica-Yrezabal, I. J.; Larrosa, I. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2100–2107.