

ロジウムポルフィリン錯体を用いたアルケンの触媒的ボリル化反応の開発

(東北大院工¹・東北大環境セ²) ○小山拓武¹・都賀亮人¹・栗原大地¹・北本雄一¹・田中信也²・服部徹太郎¹

Borylation of alkenes catalyzed by rhodium porphyrin complexes (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ²*Environmental Conservation Center, Tohoku University*)

○Takumu Koyama,¹ Ryoto Tsuga,¹ Daichi Kurihara,¹ Yuichi Kitamoto,¹ Shinya Tanaka,^{1,2} Tetsutaro Hattori¹

Alkenylboronic esters are an important synthetic intermediates for pharmaceuticals and functional materials. Recently, borylation of alkenes has attracted much attention for the synthesis of alkenylboronic esters. However, when an alkene is inserted to the metal–boron bond of a metal complex generated by the oxidative addition of a boron–hydrogen bond, the resulting complex has a hydride ligand. Therefore, it becomes a problem that the desired β -hydride elimination competes with the reductive elimination of the hydroboration product. In this study, we developed an efficient borylation reaction of alkenes using rhodium porphyrin catalysts, in which a hydride ligand cannot coordinate to the metal center of the intermediate. In the presence of rhodium porphyrin complex TPPRhCl(PhCN) (2.5 mol%) and cycloheptatriene (1.2 mol eq.), the reaction of 4-*tert*-butylstyrene with (Bpin)₂ (1.5 mol eq.) afforded the corresponding *E*-alkenyl boronate in 89% yield. This reaction can be applied to aliphatic alkenes and aromatic alkenes with coordination functional groups such as a nitro group.

Keywords : Borylation; Alkene; Rhodium; Porphyrin; Alkenylboronic ester

アルケニルボロン酸エステルは、医薬品や機能性材料などの合成中間体として広く用いられる重要な化合物である。近年、アルケニルボロン酸エステルの合成法としてアルケンのボリル化が注目を集めている。しかし、ホウ素–水素結合が酸化的付加した金属錯体の金属–ホウ素結合にアルケンが挿入した中間体は、同一金属上にヒドリド配位子を有しているため、 β -ヒドリド脱離と還元的脱離の競争が問題となる。本研究では、中間体の金属上にヒドリドが配位できないロジウムポルフィリン触媒を用いることで、効率的なアルケンのボリル化反応を開発した。

ロジウムポルフィリン錯体 TPPRhCl(PhCN) (2.5 mol%) とシクロヘプタトリエン (1.2 mol eq.) 存在下、ホウ素源として (Bpin)₂ (1.5 mol eq.) を用いて 4-*tert*-ブチルスチレンのボリル化を検討したところ、目的のアルケニルボロン酸エステルが (*E*)-体選択的に 89% の収率で得られた。本反応は、脂肪族アルケンやニトロ基などの配位性の官能基を有する芳香族アルケンに対しても適用が可能である。

