パラジウム触媒とルイス酸を用いるハロゲン化アリールのホウ素化反応の開発

(理研 BDR[1]・医科歯科大生材研 [2])
○丹羽 節 [1,2]・瀧本 正 [1]・陌間 由貴 [2]・坂田 優希 [2]・細谷 孝充 [1,2]

Palladium-catalyzed borylation of haloarenes mediated by Lewis acid

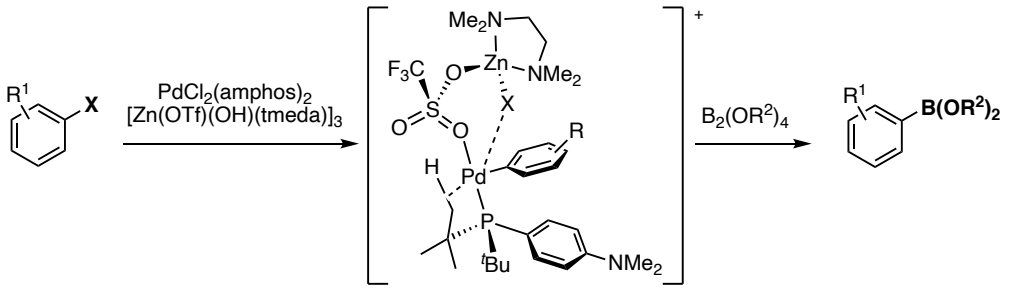
([1]*RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research (BDR)*, [2]*Institute of Biomaterials and Bioengineering (IBB), Tokyo Medical and Dental University (TMDU)*)
○Takashi Niwa,[1,2] Tadashi Takimoto,[1] Yuki Hazama,[2] Yuki Sakata,[2] Takamitsu Hosoya[2]

We recently found that treatment of a mixture of haloarenes and palladium(0) complex with a Lewis acidic zinc complex generates a thermally stable and cationic organopalladium complex, which can undergo transmetallation with organoborons without adding a base. Herein, we report that the complex can also react with diborons to afford organoborons. In this presentation, we will address mechanism and substrate scope of this reaction.

Keywords : Borylation; Palladium Catalysis; Lewis Acid; Cationic Palladium

最近我々は、塩基の代わりに、ルイス酸性を有する亜鉛錯体の添加によっても鈴木・宮浦クロスカップリング反応が進行することを見いだした [1)]。詳細な検討の結果、まずハロゲン化アリール、パラジウム(0)錯体、亜鉛錯体が反応し、熱的に安定なカチオン性のパラジウム–亜鉛二核錯体を中間体として生じた後、亜鉛の脱離を経て有機ホウ素化合物との金属交換に活性なカチオン性アリールパラジウム錯体を与える、段階的な機構が示唆された。このカチオン性錯体は熱的に不安定だが [2)]、その前駆体に相当する二核錯体は熱的に安定である。すなわち、亜鉛部位の乖離でカチオン性パラジウム錯体を徐々に発生することで、望みの反応が効率よく進行したものと考えられる。

本手法の適用拡大を目指し、このカチオン性錯体と様々な求核剤との反応を試みた。その結果、本手法で発生させたカチオン性アリールパラジウム錯体がジボロンとも速やかに反応することを見いだした。この結果を受け、当量の亜鉛錯体と触媒量のパラジウム錯体を用いるハロゲン化アリールのホウ素化反応について詳細に検討した。本発表では反応条件、基質適用範囲、反応機構等について議論する。



1) T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, T. Hosoya, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 1080. 2) L. Chen, D. R. Sanchez, B. Zhang, B. P. Carrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12418.

© The Chemical Society of Japan