

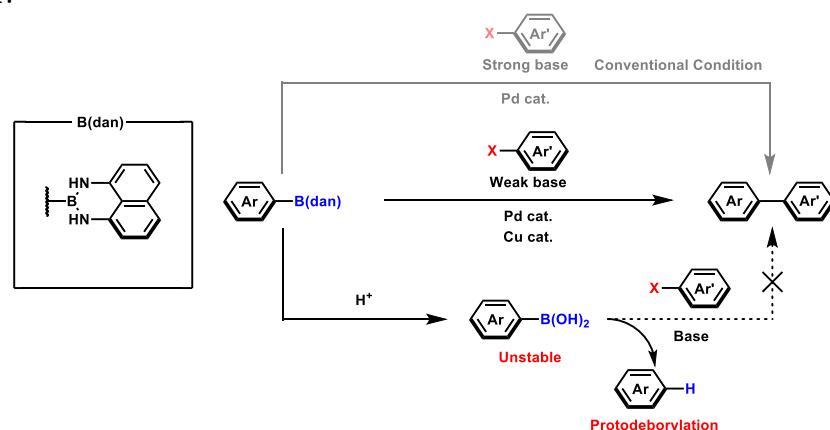
パラジウム／銅協働触媒を用いるルイス酸性抑制有機ホウ素反応剤の直接鈴木-宮浦クロスカップリング反応

(広島大院先進理工) ○友田 和希・Rong Shang・中本 真晃・吉田 拓人
 Palladium/Copper Co-Catalyzed Direct Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Lewis Acidity-Diminished Organoboron Reagents (*Hiroshima University*) ○Kazuki Tomota, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Lewis acidic organoboron acids are generally used in the Suzuki-Miyaura cross-coupling (SMC), however some compounds are hard to participate in the SMC because of their instability arising from facile protodeborylation. On the other hand, these compounds become stabilized by diminishing the Lewis acidity through installation of a 1,8-diaminonaphthalene (dan) substituent on the boron center. We previously reported on the direct SMC of Ar-B(dan), wherein the use of a strong base (KO^tBu) is necessary. We disclose herein that the direct SMC smoothly takes place even under weak base conditions by using a palladium/copper cocatalyst, enabling fluorine-containing aromatic and heteroaromatic compounds to efficiently take part in the reaction.

Keywords : Lewis acidity-diminished organoboron reagents; weak bases; palladium/copper cocatalyst; direct Suzuki-Miyaura cross-coupling

鈴木-宮浦クロスカップリング反応 (SMC) には、一般にルイス酸性な有機ボロン酸が用いられるが、プロトン化脱ホウ素化に起因する不安定性で反応に用いることが至難なものも存在する。そのホウ素部位を、1,8-ジアミノナフタレン (dan) 置換にすることでルイス酸性抑制型の安定ホウ素化合物にすることができる。我々は既に、Ar-B(dan) を直接 SMC に利用できることを報告したが、強塩基 (KO^tBu) の使用が必須であった¹⁾。今回、パラジウム／銅協働触媒を用いることで、弱塩基条件下 Ar-B(dan) の直接 SMC を達成し、フッ素含有芳香環やヘテロ芳香環などへの基質適用範囲拡大も達成した。



1) (a) H. Yoshida, M. Seki, H. Andoh, T. Tsuchimoto, *et al.* *ACS. Catal.* **2020**, *10*, 346; (b) Y. Mutoh, K. Yamamoto, S. Saito, *ACS. Catal.* **2020**, *10*, 352.