

アルキルアレーンと一酸化炭素、フェノールの脱水素三成分カップリング反応

(京大院工) ○石田 直樹・篠矢 裕貴・河崎 泰林・村上 正浩

Dehydrogenative Three-Component Coupling of Alkylarenes, CO and Phenols (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Naoki Ishida, Hiroki Shinoya, Tairin Kawasaki, Masahiro Murakami

Dehydrogenative coupling liberating gaseous hydrogen is one of the ideal methods of connecting organic molecules since it offers a straightforward and atom-economical pathway from readily available materials. However, it is generally difficult to realize, and the examples remain significantly limited. Herein we report the dehydrogenative three-component coupling reaction of alkylarenes with carbon monoxide and phenols. It proceeds upon irradiation with visible light in the presence of iridium and nickel bromide complexes. The benzylic C–H and phenolic O–H bonds are cleaved to combine with carbon monoxide to give esters and release gaseous hydrogen. The C(Ar)–Br and C(Ar)–B bonds, which often participate in transition metal-catalyzed thermal cross-couplings, remain unreacted under the present reaction conditions. The N–H bonds in amides and O–H bonds in aliphatic alcohols also survive.

Keywords : *Dehydrogenative Coupling; Carbonylation; Photoredox*

水素ガスの放出を伴う脱水素カップリング反応は最も直接的で原子効率に優れた理想的な有機骨格構築手法の一つである。しかし、この形式の反応は一般に実現が難しく、報告例は少ない。本発表では新たに見出したアルキルアレーンと一酸化炭素、フェノールの脱水素三成分カップリング反応を報告する。この反応は、可視光の照射下、イリジウム錯体の臭化ニッケル錯体の作用で進行する。ベンジル位の炭素–水素結合とフェノールの酸素–水素結合が切断されて一酸化炭素と結合し、エステルを与えると同時に水素ガスを放出する。遷移金属触媒を用いた熱的なクロスカップリングでは反応することが多い sp^2 炭素–臭素結合や sp^2 炭素–ホウ素結合は反応しない。また、アミドの窒素–水素結合やアルコールの酸素–水素結合も反応せず、フェノールの酸素–水素結合が選択的にエステル結合を形成する。

