

可視光レドックス反応によるヨードベンズアミドのオルト位特異的ホウ素化反応

(山口大院創成¹⁾ ○中島 悠成¹・西形 孝司¹

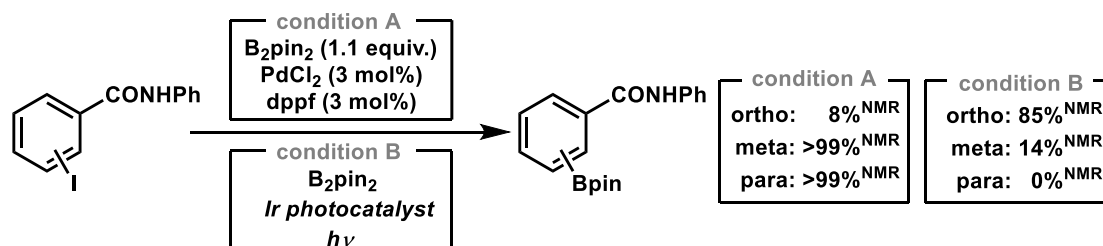
Photoredox-catalyzed ortho specific borylation of iodobenzamides (¹*Graduate School of Sciences and Technoogy for Innovation, Yamaguchi University*, ○Yusei Nakashima,¹ Takashi Nishikata¹

There have been many studies on the synthetic methodologies of aromatic boron compounds, such as Pd-catalyzed Miyaura-Ishiyama borylation, iridium-catalyzed C-H borylation, and borylation of aryl halides under light irradiation. But borylation at ortho C-X bond of aromatic halide in the presence of diboron, base and Pd catalyst is usually difficult due to their steric hindrance. For instance, Miyaura-Ishiyama borylation was performed for each isomers of iodobenzamide derivatives. As the result, the reaction proceeds quantitatively with the meta- and para-isomers, but the ortho-iodobenzamide was low reactivity(condition A)¹⁾.

In contrast, our photoredox catalyzed ortho-borylation of iodobenzamide using diboron under photoirradiation conditions is much faster than the corresponding para- and meta-isomers.

Keywords : Borylation; Ortho-specific; Steric-hindrance; Chemoselectivity; Photoreodox

芳香族ホウ素化合物の最も重要な合成法としてパラジウム触媒による芳香族ハロゲン化物へのホウ素化¹⁾やイリジウム触媒を用いた C-H ホウ素化²⁾, 光照射下メタルフリーでのホウ素化反応³⁾など精力的に研究が行われている. 一方, 芳香族に対するホウ素化反応は一般に立体障害の影響を受けやすく, オルト置換基質に対するホウ素化は報告例に限られる. 本研究では立体的に込み入ったオルト位ホウ素化を達成するため, 光触媒系に着目した. 予備検討として, 宮浦・石山ホウ素化(condition A)¹⁾をヨードベンズアミド誘導体の位置異性体についてそれぞれ検討してみたところメタ位, パラ位に対しては定量的に反応が進行するもののオルト位のみ著しく反応性が低いということがわかった. 一方, 我々が見出した光触媒条件(condition B)にて同様に, 位置異性体に対してそれぞれホウ素化反応を行うとオルト置換のヨードベンズアミドのみ特異的にホウ素化された. 本発表では化学選択性や機構について議論する.



1) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.

2) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.

3) Tian, Y.-M.; Guo, X.-N. Braunschweig, H.; Radius, U.; Marder, T. B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3561-3597.