

アニオン性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄錯体の合成と C-H ホウ素化に対する反応性

(東大院工) ○菅 雄翔・栗山 翔吾・西林 仁昭

Synthesis and Reactivity of Iron Complexes Bearing Anionic PCP-type Pincer Ligands toward C-H Borylation

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Yuto Suga, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Nishibayashi

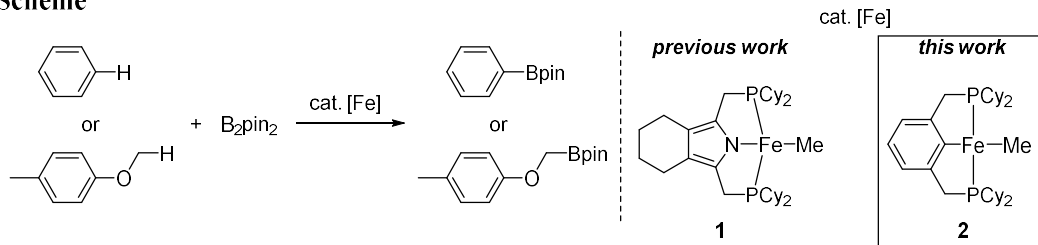
C-H borylation has been actively studied to obtain organoboron compounds, which are useful synthetic intermediates in organic synthesis. Precious metals such as iridium are commonly employed as catalysts for those reactions. Recently, iron-catalyzed C-H borylation has received much attention. We previously found that an iron(II) methyl complex bearing an anionic PNP-type pincer ligand (**1**) worked as an effective catalyst toward C(sp²)-H and C(sp³)-H borylation of arenes and anisole derivatives respectively. As an extensive study, we have newly designed and prepared an iron(II) methyl complexes bearing an benzene-based anionic PCP-type pincer ligand (**2**). We found that complex **2** worked as an effective catalyst toward C(sp²)-H and C(sp³)-H borylation of benzene and 4-methylanisole, respectively. Notably, **2** had a higher catalytic activity than **1** for C(sp³)-H borylation of the methoxy group in 4-methylanisole.

Keywords: Iron Complex; C-H Activation; C-H borylation; Pincer Ligand

有機ホウ素化合物は有機合成において有用な合成中間体である。イリジウム等の貴金属触媒を用いた C-H ホウ素化反応が、有機ホウ素化合物を直接的に得る手段として活発に研究されている。近年では、安価で豊富な鉄を触媒に用いた C-H ホウ素化反応が注目されている。当研究室ではアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有する鉄(II)メチル錯体 **1** が芳香環の C(sp²)-H 及びアニソール類のメトキシ基 C(sp³)-H ホウ素化に対して有効な触媒として働くことを最近報告している^[1]。今回我々はベンゼン骨格アニオン性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄(II)メチル錯体 **2** を新たに設計した。

1 と同様の手法で **2** を合成し、**2** が **1** と類似の平面四配位型構造を有することを X 線構造解析によって確認した。**2** を触媒に用いた C-H ホウ素化反応を検討したところ、ベンゼンの C(sp²)-H 及び 4-メチルアニソールのメトキシ基 C(sp³)-H ホウ素化反応に対して触媒活性を有することが明らかとなった。興味深いことに、C(sp³)-H ホウ素化反応に対して **2** は **1** よりも高い活性を示した。

Scheme



[1] T. Kato, S. Kuriyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2097–2101.