



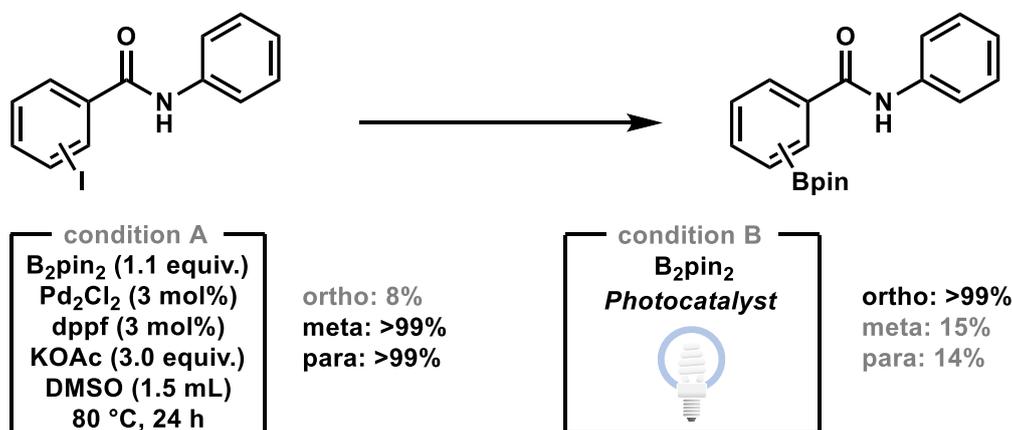
光駆動型ヨードベンズアミドのオルト位ホウ素化反応 Photoinduced Ortho-Borylation of Iodobenzamides

中島 悠成、西形 孝司 (山口大院創成)

芳香族ホウ素化合物は、機能性材料および合成中間体として重要な化合物群である。古くは芳香族ハロゲン化合物および Mg や Li から生じる有機金属種とホウ素源とのトランスメタル化を経由する手法が知られているが、有機金属種の事前調製が必要となる。一方、遷移金属触媒によるクロスカップリング反応の発展に伴い、パラジウム触媒を用いた C(sp²)-ハロゲン結合に対するホウ素化反応やイリジウム触媒を用いた C(sp²)-H 結合に対するホウ素化反応などが注目を集めている。さらに近年、芳香族ハロゲン化合物に対する光触媒からの一電子還元により生じるアリールラジカルを経由したホウ素化反応も開発され、合成の幅を広げている。しかし、ホウ素化反応は一般に立体的な要因を受けやすいことが知られている。例えば、C(sp²)-H ホウ素化においてはオルト位に対してほとんど反応せずメタ、パラ選択的となる。また、パラジウム触媒および光を用いた C(sp²)-ハロゲン結合に対するホウ素化においても、オルト位に対して著しく反応性が低下する。

本研究では、立体的に込み入ったオルト位でのホウ素化を達成するため光触媒系に着目した。予備検討としてパラジウム触媒条件下(condition A)¹⁾、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) にも同様に、位置異性体に対してそれぞれホウ素化反応を行うとメタ位、パラ位の反応性は低下するものの、オルト位に対しては効率的にホウ素化が進行することを見出した。

本反応の特筆すべき点として、パラジウム触媒条件下(condition A)では立体障害のため反応性が極端に下がるオルト位ホウ素化であるが、光触媒条件下進行する本ホウ素化反応(condition B)は立体障害に反してオルト位で特異的に反応性が高いことが挙げられる。本発表では化学選択性や機構について議論する。



<参考文献>

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

発表者紹介

氏名 中島 悠成 (なかしま ゆうせい)
 所属 山口大学大学院 創成科学研究科
 ライフサイエンス系専攻
 学年 博士後期課程 2年
 研究室 有機化学研究室

