

イリジウム触媒によるベンジル位 C-H ホウ素化反応；触媒種に関する検討

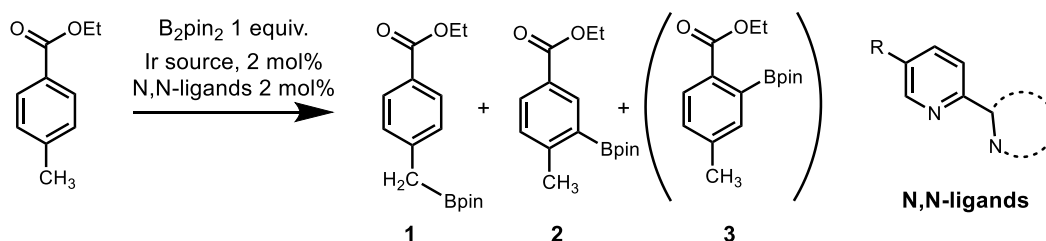
(上智大理工) ○笠井 健太郎・荒木 啓次・櫻井 啓吾・鈴木 教之

Ir-Catalyzed C-H borylation of benzyl position; study on catalytically active species (*Sophia University*) ○Kentarō Kasai, Hiroshi Araki, Keigo Sakurai, Noriyuki Suzuki

Iridium-catalyzed aromatic C-H borylation has attracted much attention. Reports on borylation of benzyl position, on the other hand, has been still rare.¹⁾ In this study, we employed a few N,N-bidentate ligands for Ir-catalyzed borylation. Various N,N-ligands and $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{cod})]_2$ were used for borylation of ethyl 4-methylbenzoate with an equimolar amount of B_2pin_2 . Product **1** was obtained selectively, of which the benzyl position was borylated. Reactions with substituted ligands resulted in similar yields and selectivity, indicating that no significant electronic effects of the ligands. The ligand bearing bulky substituents gave **1** with higher selectivity. The attempt with a ligand bearing oxazole gave an ortho-borylated product **3** selectively. Kinetic isotope effects of the selective formation of **1** and **3** were investigated; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ were 1.11 and 1.95, respectively.

Keywords: Borylation, C-H Activation, Iridium, N,N-bidentate ligand

近年イリジウム錯体触媒を用いた芳香環上の位置選択的な C-H ホウ素化反応は注目を集めている。一方、ベンジル位のホウ素化反応については報告例が少ない¹⁾。本研究では数種の N,N-二座配位子を用いて Ir 触媒による C-H ホウ素化反応を試み、反応における触媒種について検討した。ピリジル基をもつ N,N-二座配位子と $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{cod})]_2$ から触媒種を調製し、等量のピナコラートジボロン(B_2pin_2)を用いて 4-メチル安息香酸エチルのホウ素化を行ったところ、ベンジル位がホウ素化された生成物 **1** が優先的に得られた。配位子の電子的効果を調べるために様々な置換基 R を有する配位子で反応を試みたが著しい差異は見られなかった。嵩高い置換基を持つを用いたところ **1** が高い選択性で得られた。またオキサゾリン部位を持つ配位子を用いたところ選択的にオルト位で反応が進行した **3** が優先的に得られた。**1** と **3** の選択的な生成について速度論的同位体効果を観測したところ、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ がそれぞれ 1.11 と 1.95 であった。



1) M. A. Larsen, C. V. Wilson, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8633.