

イリジウム触媒による脂肪酸誘導体の ε 位選択的 C–H 不斉ホウ素化反応

(北大 WPI-ICReDD¹・北大院理²) ○佐藤 美優²・Ronald Reyes^{1,2}・東田 翔介^{1,2}・増田 侑亮^{1,2}・澤村 正也^{1,2}

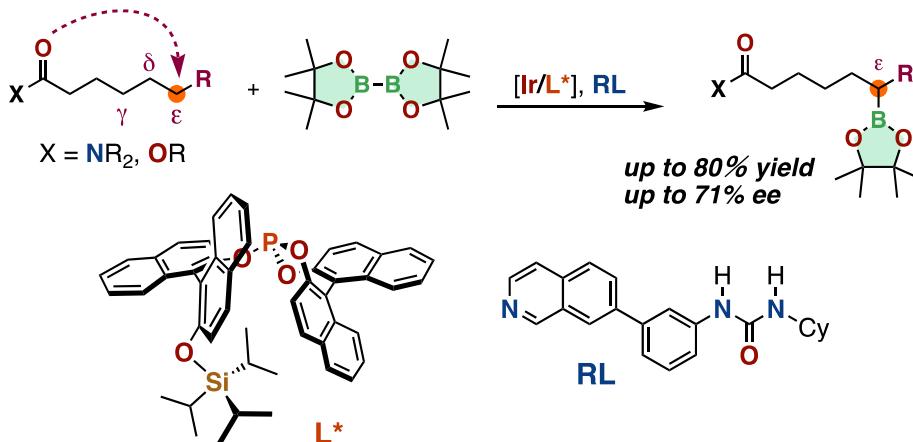
Iridium-Catalyzed ε -Selective Asymmetric C–H Borylation of Aliphatic Amides and Esters (¹ WPI-ICReDD, Hokkaido University, ²Faculty of Science, Hokkaido University) ○Miyu Sato,² Ronald Lazo Reyes,^{1,2} Kosuke Higashida,^{1,2} Yusuke Masuda,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

Regio- and stereo-controlled transformation of unactivated C–H bonds distal to functional groups is a challenging research target. Recently, we reported site- and enantioselective C–H borylation of aliphatic amides and esters that occurred at the γ -position of the terminal functional group in the presence of a chiral monophosphite-iridium catalyst and a pyridine-based receptor ligand bearing a urea moiety that serves as a site for substrate recognition via hydrogen-bonding of the carbonyl group of the substrate.¹⁾ In this contribution, we report ε -selective remote C–H borylation. We assume that an isoquinoline-based receptor ligand delivers an ε -C–H bond in close proximity to the iridium center.

Keywords : Asymmetric C–H Borylation, Iridium Catalyst, Non-covalent Interaction, Regioselective Reaction

官能基遠隔位の不活性 C–H 結合を標的とした位置選択的、立体選択的変換反応は挑戦的な課題である。昨年、キラルモノホスファイト配位子、イリジウム触媒、モノピリジン型ウレアレセプター配位子を用いて脂肪酸アミド及びエステルの γ 位 C(sp³)-H 結合のエナンチオ選択的ホウ素化を報告した¹⁾。

今回、我々は脂肪酸誘導体のさらに遠隔位の C(sp³)-H 結合を標的とした位置選択的かつエナンチオ選択的なホウ素化に取り組んだ。基質のカルボニル基を 2 点水素結合で捕捉する尿素基を導入したイソキノリン配位子を用いると、基質の ε 位 C–H 結合が高位置選択的にホウ素化され、エナンチオ選択性の発現も確認された。



1) Reyes, R. L.; Sato, M.; Iwai T.; Suzuki, K.; Maeda, S.; Sawamura, M. *Science* **2020**, *369*, 970–974.