

光誘起電子移動を鍵とする芳香族アミンの C–N 結合切断を伴うボリル化反応の開発

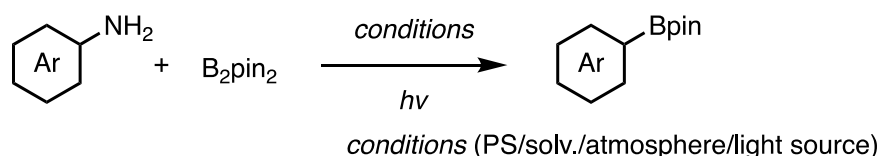
(九大先導研¹・九大院総理工²) ○塩塚朗²・関根康平^{1,2}・國信洋一郎^{1,2}

Deaminative borylation of aromatic amines based on photoinduced electron transfer (¹*Institute for materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Akira Shiozuka,² Kohei Sekine,^{1,2} Yoichiro Kuninobu^{1,2}

We found that the deaminative borylation of aromatic amines proceeded in the presence of bis(pinacolato)diboron (B₂pin₂) under light irradiation. This reaction system can be applied to various aromatic amines. Deaminative borylation for secondary and tertiary amines in cyclopentyl methyl ether (CPME) with pyrene as a photosensitizer upon photoirradiation at 365 nm proceeded smoothly. On the other hand, the reaction of primary amines in dimethylcarbonate (DMC) under air upon photoirradiation at 427 nm gave the desired products in high yields.

Keywords : Aromatic Amine; Borylation; C–N Bond Cleavage; Photoinduced Electron Transfer; Concerted Reaction

光照射下で芳香族アミンに対してビス(ピナコレート)ジボロン(B₂pin₂)を作用させると、脱アミノ化を伴うボリル化反応が進行することを見出した。本反応は、用いる基質に対して最適な反応条件を付すことで、種々の芳香族アミンに適用可能である。芳香族第二級、第三級アミンに対しては、光増感剤としてピレンを用い、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)溶媒中、紫外光(365 nm)を照射することで反応が円滑に進行することがわかった¹⁾。一方、芳香族第一級アミンに対しては、空気雰囲気下、可視光(427 nm)を照射することで、効率よくボリル化反応が進行することを見出した。



secondary and tertiary amines: pyrene, CPME, CO₂ (balloon), 365 nm

primary amines: none, DMC, air (open), 427 nm

PS: photosensitizer, CPME: cyclopentyl methyl ether, DMC: dimethyl carbonate.

1) Shiozuka, A.; Sekine, K.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2021**, 23, 4774.