

担持 Au 触媒による sp^3 C–N 結合のボリル化

(東京都立大学¹・水素エネルギー社会構築推進研究センター²・京大 ESICB³)

○西尾 英倫¹・井元 郁¹・三浦 大樹^{1,2,3}・宍戸 哲也^{1,2,3}

Borylation of sp^3 C–N bonds by supported Au catalysts (¹Tokyo Metropolitan University, ²Research Center for Hydrogen Energy-based Society, ³ESICB Kyoto University) ○Hidenori Nishio,¹ Kaoru Imoto,¹ Hiroki Miura,^{1,2,3} Tetsuya Shishido,^{1,2,3,4}

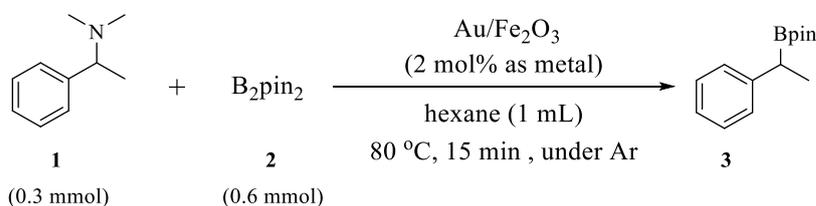
We reported that efficient borylation of sp^3 C–O bonds by supported Au catalysts gave organoboron compounds which were widely used in the field of organic synthesis and medicinal chemistry¹). On the other hand, sp^3 C–N bond is more difficult to activate than sp^3 C–O bond. In this study, mechanistic investigation on sp^3 C–O bonds borylation was carried out to improve the catalytic activity of supported Au catalysts, and we found that supported Au catalysts showed high activity for borylation of sp^3 C–N bonds without preactivation of amino groups.

The reaction of *N,N*-dimethyl-1-phenylethylamine (**1**) and bis(pinacolato)diboron (**2**) in hexane proceeded on Fe₂O₃-supported Au catalysts to obtain the corresponding benzyl boronate (**3**) in 82% yield. Au/Fe₂O₃ catalyst showed high activity for borylation of various benzyl and allyl- amines.

Keywords : Supported Au Catalysts, Borylation, C–N bond activation

我々は担持金触媒が sp^3 C–O 結合のボリル化に高い活性を示し、合成中間等として幅広く用いられる有機ホウ素化合物を高収率で与えることを明らかにしている。¹⁾ 一方、 sp^3 C–N 結合は sp^3 C–O 結合よりも活性化が困難とされ、その効率的な変換のためにはアンモニウム塩やジアゾニウム塩などの反応性の高い窒素官能基を有する化合物を用いる必要がある。本研究では、 sp^3 C–O 結合のボリル化の反応機構解析をもとに、担持金触媒の高活性化を検討した結果、ベンジルアミン中の sp^3 C–N 結合ボリル化が、アミノ基の活性化を必要とせず効率的に進行する触媒系の開発に成功した。

N,N-Dimethyl-1-phenylethylamine (**1**)と bis(pinacolato)diboron (**2**)の反応を hexane 中で検討したところ、Fe₂O₃ 担持 Au 触媒存在下で効率的に反応が進行し、目的のベンジルボロネート (**3**)が収率 82%で得られた(Scheme 1)。さらに基質適用範囲の検討を行ったところ、Au/Fe₂O₃ 触媒が種々のベンジルアミンおよびアリルアミンのボリル化に対して高い活性を示すことがわかった。



Scheme 1. Borylation of *N,N*-dimethyl-benzylamine by Au/Fe₂O₃.

1) H. Miura, Y. Hachiya, H. Nishio, Y. Fukuta, T. Toyomasu, K. Kobayashi, Y. Masaki, T. Shishido, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 758–766.