

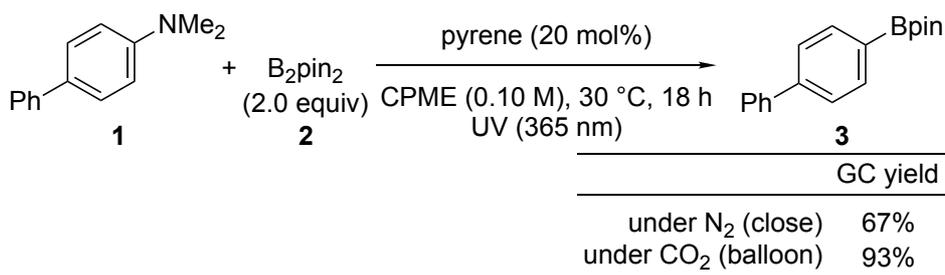


光エネルギーを利用する C-N 結合切断を伴う  
不活性芳香族アミンのボリル化反応の開発  
**Photoinduced Deaminative Borylation of Unactivated Aromatic Amines**

塩塚 朗<sup>2</sup>、関根 康平<sup>1,2</sup>、國信 洋一郎<sup>1,2</sup>  
(<sup>1</sup>九大先導研、<sup>2</sup>九大院総理工)

芳香族炭素-窒素結合を含む化合物は天然に多く存在するだけではなく、医薬品、機能性材料、工業製品の前駆体として多様な分野で用いられている。したがって、炭素-窒素結合の切断を伴う官能基化反応は、豊富に存在するそれら化合物を出発物質として用いることができるため、有用な合成手法となりうる。しかし、炭素-窒素結合の結合解離エネルギーは比較的大きく、通常切断するのは困難である。前述の問題を解決するため、芳香族アミンをアンモニウム塩あるいはアミドへと変換することで炭素-窒素結合を活性化する手法がこれまで用いられていた。また、配向基をもつ芳香族アミンに対して、遷移金属触媒を用いる炭素-窒素結合の直接変換が開発されてきた<sup>1)</sup>。その一方で、金属触媒を用いない芳香族アミンの炭素-窒素結合を直接変換する合成手法は達成されていない。

今回我々は、光エネルギーを利用することによって、金属触媒を用いない芳香族アミンの不活性な炭素-窒素結合の切断を伴うボリル化反応を初めて達成した(下式)<sup>2)</sup>。20 mol%のピレン存在下、紫外光(365 nm)照射下、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)溶媒中、*N,N*-ジメチル-4-ビフェニルアミン(**1**)に対して2当量のビス(ピナコラート)ジボロン(**2**, B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>)を作用させると、対応する 4-ビフェニルピナコールエステル **3** が収率 67%で得られた。バルーン圧の二酸化炭素雰囲気下では、収率が 93%まで向上することがわかった。本反応系は、様々な *N,N*-ジメチルアミノ基が置換した芳香族化合物および窒素原子上に異なる置換基を有する芳香族アミンに対して適用可能である。反応機構解析により、本反応の炭素-窒素結合の切断過程は協奏的な機構で進行していることが示唆された。また、副生成物であるアミノボランに本反応の阻害効果があり、二酸化炭素がその阻害効果を軽減することにより収率が向上することを明らかにした。



<参考文献>

1) Wang, M.; Shi, Z. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348–7398.

2) *ChemRxiv* **2021**, DOI: 10.26434/chemrxiv.14397191.

発表者紹介

氏名 塩塚 朗 (しおづか あきら)  
所属 九州大学大学院総合理工学府  
物質理工学専攻  
学年 博士後期課程 2 年  
研究室 國信研究室

