

外輪型キラル二核ルテニウム触媒によるアリルベンゼン誘導体への化学選択的不斉ベンジル位 C(sp³)-H アミノ化反応

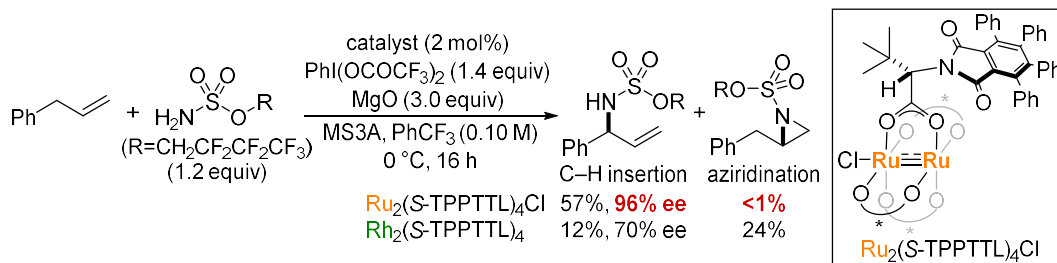
(北大院薬¹、京大院理²、京大白眉³) ○森 康平^{1,2}・牧野 思子^{1,2}・吉野 達彦^{2,3}・東田 皓介²・松永 茂樹^{1,2}

Chemoselective Asymmetric Benzylic C(sp³)-H Amination of Allylbenzene Derivatives under Chiral Paddle-Wheel Diruthenium Catalysis (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*, ³*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University*) ○Kohei Mori,^{1,2} Kotoko Makino,^{1,2} Tatsuhiko Yoshino,^{2,3} Kosuke Higashida,² Shigeki Matsunaga^{1,2}

Chiral amino compounds are abundant in natural products and pharmaceuticals, and, hence, the development of synthetic protocols for forming C–N bonds with a chiral center remains an important task. Intermolecular asymmetric oxidative amination reaction of C(sp³)-H bonds with metal-nitrenoid species is one of the most straightforward methods for preparing chiral amino compounds. However, amination of alkene-containing compounds is challenging due to the competitive oxidation of alkenes, giving undesired aziridines.¹ In this report, we introduce chemoselective C(sp³)-H amination of allylbenzene derivatives catalyzed by a chiral paddle-wheel diruthenium complex.² The corresponding chiral allyl amine was obtained with high enantioselectivity along with less than 1% of aziridine as a byproduct.

Keywords : ruthenium catalyst; asymmetric catalyst; nitrene; C–H amination

光学活性なアミンは天然物や医薬品に豊富に存在する部分構造であるため、不斉中心を導入しながら C–N 結合を構築する合成法の開発は重要である。金属-ナイトレノイド種を用いた不斉 C–H アミノ化反応は直接的な光学活性アミンの合成法であるが、アルケンを有する基質に対しては競合的にアジリジン化が進行するために本反応の適用が難しい¹。上記の背景のもと、我々はアリルベンゼン類縁体の C(sp³)-H アミノ化反応に対し外輪型キラル二核ルテニウム錯体を触媒として適用することで、アジリジン形成を抑制し化学選択的にアリルアミンが得られることを見出した²。同等の構造を有する外輪型キラル二核ロジウム錯体がアジリジン形成を優先的に触媒することから、本反応はルテニウム触媒の特性を活かした反応である。本発表では条件最適化と本触媒反応の基質適用範囲について報告を行う。



1) Chang, J. W. W.; Ton, T. M. U.; Chan, P. W. H. *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 331–357.

2) Makino, K.; Mori, K.; Kiryu, S.; Miyazawa, T.; Kumagai, Y.; Higashida, K.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2025**, *15*, 523–528.