

Ir 触媒およびピナコールボランを用いた含窒素ヘテロ環を配向基とする C(sp³)-H ホウ素化反応

(科学大物質理工¹) ○坂本 将也¹・井上 智仁¹・田中 健¹

Ir-catalyzed, nitrogen heterocycle-directed C(sp³)-H borylation with pinacolborane

(¹Department of Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo) ○Masaya Sakamoto,¹・Tomonori Inoue,¹・Ken Tanaka,¹

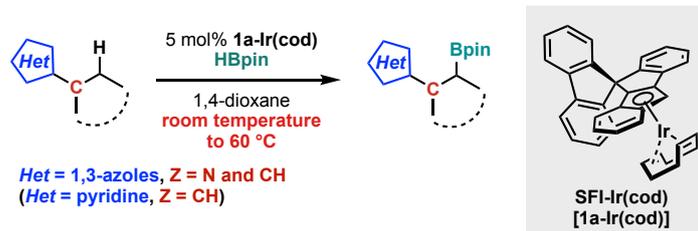
C–H borylation reactions are attractive for the synthesis of functional compounds useful in drug discovery. Various catalysts have been developed for C–H borylation reactions using neutrally directing groups, but they required high temperatures or photoirradiation and required less atom-economical bis(pinacolato)diboron. We reported the C(sp²)-H borylation under blue LED irradiation using a spirofluorene-indenyl (SFI) Rh(cod) catalyst. Then C(sp³)-H borylation of 2-aminopyridine at near-room temperature and without photoirradiation using a SFI-Ir(cod) catalyst and pinacolborane. In this study, we discover that C(sp³)-H borylation of 2-alkylpyridine at near-room temperature and without photoirradiation and 1,3-azole using SFI-Ir(cod) catalysts and pinacolborane.

Keywords : C–H bond activation; Iridium; Borylation; Azole; Spiro compound

C–H ホウ素化反応は創薬に有用な機能性化合物の合成に魅力的な反応である。これまで中性配向基を用いた C–H ホウ素化反応について様々な触媒が開発されているが、高温または光照射が必要であることや、ホウ素源としてビス(ピナコラート)ジボロンを用いるため操作性の悪さが課題となっている。

当研究室では、スピロフルオレン-インデノインデニル(SFI)配位子を有する Rh(cod)触媒を用いて、青色光照射下での C(sp²)-H ホウ素化反応を達成している¹⁾。次いで、SFI 配位子を有する Ir(cod)触媒およびピナコールボランを用いて、光照射なしで 2-アミノピリジンの C(sp³)-H ホウ素化反応を達成した²⁾。

本研究では、SFI 配位子を有する Ir(cod)触媒およびピナコールボランを用いて、2-アルキルピリジンおよび 1,3-アゾールの C(sp³)-H ホウ素化反応を検討したところ、光照射なしの温和な条件で目的の C(sp³)-H ホウ素化反応が進行することを見出した。



1) S. Ouchi, T. Inoue, J. Nogami, Y. Nagashima, K. Tanaka, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 535–547.

2) T. Inoue, Y. Sato, Y. Nagashima, K. Tanaka, *ACS Catal.* **2025**, 15, in press.