

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-505898

(P2013-505898A)

(43) 公表日 平成25年2月21日(2013.2.21)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**C 07 F 5/04 (2006.01)** C O 7 F 5/04 C 4 H O 4 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-530095 (P2012-530095)	(71) 出願人	500212103
(86) (22) 出願日	平成22年8月27日 (2010. 8. 27)		北京大学
(85) 翻訳文提出日	平成24年5月15日 (2012. 5. 15)		PEKING UNIVERSITY
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/001301		中華人民共和国 ペキン 100871、
(87) 国際公開番号	W02011/035532		ハイディアン ディストリクト、5 ユイ
(87) 国際公開日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)		ヒュアン ロード
(31) 優先権主張番号	200910093548.4		5 Yiheyuan Road, Hai
(32) 優先日	平成21年9月25日 (2009. 9. 25)		dian District, Beiji
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		ng 100871 China
		(74) 代理人	100122471
			弁理士 初井 孝文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ボロン酸エステル化合物の調製方法

(57) 【要約】

【課題】芳香族ボロン酸エステルに関する非常に効率的で、かつ空気耐容性の調製方法を提供すること。

【解決手段】芳香族ボロン酸エステルの調製方法であって、該芳香族ボロン酸エステルが、有機溶媒中での芳香族アミン  $Ar-NH_2$ 、ジボロン酸エステル及び亜硝酸アルキルの反応によって得られ、該芳香族アミンのアリール基  $Ar$  が、非複素環式アリールを表す、芳香族ボロン酸エステルの調製方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

芳香族ボロン酸エステルの調製方法であって、該芳香族ボロン酸エステルが、有機溶媒中での芳香族アミン  $A_r - NH_2$ 、ジボロン酸エステル及び亜硝酸アルキルの反応によって得られ、該芳香族アミンのアリール基  $A_r$  が、非複素環式アリールを表す、芳香族ボロン酸エステルの調製方法。

## 【請求項 2】

前記アリール基  $A_r$  が 1 つ又は複数の置換基を有する、請求項 1 に記載の調製方法。

## 【請求項 3】

前記置換基が、アルキル、アルコキシ、アミド、エステル、ケトカルボニル、ニトロ及びハロゲンからなる群から選択される 1 つ又は複数の置換基であり、複数の置換基を保有する場合、前記置換基は同じであってもよく、又は異なってもよく、隣接する 2 つの置換基は、独立していてもよく、又は環を形成していてもよい、請求項 2 に記載の調製方法。

10

## 【請求項 4】

前記ジボロン酸エステルが、ビス(ピナコラト)ジボロンである、請求項 1 に記載の調製方法。

## 【請求項 5】

前記亜硝酸アルキルのアルキル基が、3 個～6 個の炭素原子を有する線状アルキル又は分岐状アルキルである、請求項 1 に記載の調製方法。

20

## 【請求項 6】

前記有機溶媒が、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、酢酸エチル及びアセトニトリルからなる群から選択されるものである、請求項 1 に記載の調製方法。

## 【請求項 7】

フリーラジカル開始剤を添加して、前記反応を促進する、請求項 1 に記載の調製方法。

## 【請求項 8】

前記フリーラジカル開始剤が、過酸化ベンゾイル又はアゾジイソブチロニトリルである、請求項 7 に記載の調製方法。

## 【請求項 9】

前記フリーラジカル開始剤の量が、前記芳香族アミンの量に基づいて 2 モル%～10 モル%である、請求項 7 に記載の調製方法。

30

## 【請求項 10】

芳香族アミン：ジボロン酸エステル：亜硝酸アルキルのモル比が、1 : 1 : 1.5～1 : 1.2 : 1.5 の範囲である、請求項 1 に記載の調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機合成の分野に属し、具体的には芳香族ボロン酸エステル化合物の調製方法に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

芳香族ボロン酸エステル (aromatic boronates) は、重要な工業用化学物質であり、科学研究及び工業生産で広く使用されている。科学研究では、芳香族ボロン酸エステルは、主として有機合成で適用される。芳香族ボロン酸エステルは、分子構成単位として一般的に使用され、かなり複雑な標的化合物を構築するための様々な有機反応に関与する。工業生産では、芳香族ボロン酸エステルは、主として材料、医薬品及び殺虫剤の調製用に適用される。芳香族ボロン酸エステルの合成方法が、長年にわたって開発及び改良されてきた。既知の合成方法の中でも、芳香族ボロン酸エステルの大部分は、以下の確立された手順によって合成される：1) 芳香族ボロン酸エステルは、芳香族ハロゲン化物から対応するグリニャール試薬又はリチウム試薬を調製すること、続いてそれをホ

50

ウ酸エステルと反応させることによって得られ、2) 芳香族ボロン酸エステルは、パラジウムの触媒下で芳香族ヨウ化物又は芳香族臭化物をジボロン酸エステルと反応させることによって得られる。これらの方法の欠点は下記の通りである：1) それらはともに、容易に入手することができない芳香族ハロゲン化物から出発し、2) 金属試薬が出発材料又は触媒として使用されており、このことが副生成物の形成をもたらす、第1の方法を例にとると、アリールグリニャール試薬又はリチウム試薬が、新たに形成される生成物である芳香族ボロン酸エステルを更に攻撃し、その結果ジアリールボリン酸エステル又はトリアリールボランを生じる可能性があり、3) それらはともに、環境への負担が大きく、複雑な操作、厳しい条件、並びに極めて厳密な無水及び無酸素環境を必要とし、第1の方法は、低温で実施される必要があるのに対して、第2の方法は、高温で実施される必要があり、4) パラジウム触媒が高価であり、かつ芳香族ハロゲン化物を調製するためのコストが、対応する芳香族アミンよりも高いため、それらはともに、コストが高くなる。

10

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明の目的は、芳香族ボロン酸エステルに関する非常に効率的で、かつ空気耐容性の調製方法を提供することである。広範な基質がこの方法で適合可能である。したがって、様々な置換基を有する一連の芳香族ボロン酸エステルを、この方法を通じて合成することができる。

**【課題を解決するための手段】**

20

**【0004】**

本発明の技術的解決法は、下記の通りに記載される。

**【0005】**

本発明は、芳香族ボロン酸エステルの調製方法であって、該芳香族ボロン酸エステル ( $Ar - Bpin$ ) が、有機溶媒中での芳香族アミン ( $Ar - NH_2$ )、ジボロン酸エステル及び亜硝酸アルキルの反応によって得られる、芳香族ボロン酸エステルの調製方法に関する。

**【発明を実施するための形態】****【0006】**

芳香族アミンのアリール基 ( $Ar -$ ) は非複素環式アリールであり、これは、置換アリール基又は非置換アリール基 (例えば、置換フェニル又は非置換フェニル) であってもよい。

30

**【0007】**

種々の官能基が本方法に十分耐容性である。芳香族アミンのアリール基は、アミノ基のほかに、1つ又は複数の置換基を保有することができる。メタ位又はパラ位での置換が好ましく、オルト置換された基質は、相対的に低い収率をもたらす。置換基はいかなる手段によっても限定されない。一般的な置換基としては、例えばアルキル、アルコキシ、アミド、エステル、ケトカルボニル、ニトロ、ハロゲン等が挙げられる。アリール基は、これらの置換基の1つ又は複数を持つことができる。複数の置換基を保有する場合、上記置換基は、同じであってもよく、又は異なってもよく、隣接する2つの置換基は、独立していてもよく、又は環を形成してもよい。

40

**【0008】**

上記アルキル基は、好ましくは1個~10個の炭素原子を有するアルキル (例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、アミル、ネオアミル等)、より好ましくは1個~4個の炭素原子を有するアルキル、更に好ましくはメチル、エチル及びプロピルである。

**【0009】**

上記アルコキシ基は、好ましくは1個~10個の炭素原子を有するアルコキシ (例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 $sec$ -ブトキシ等)、より好ましくは1個~4個の炭素原子を有するアル

50

コキシ、更に好ましくはメトキシ、エトキシ及びイソプロポキシである。

【0010】

上記アミド基は、好ましくはアセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド等である。

【0011】

上記エステル基は、好ましくはギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル等である。

【0012】

上記ケトカルボニル基は、好ましくはアセチル、プロピオニル、ブチリル等である。

【0013】

上記ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である。

【0014】

本方法では、ジボロン酸エステルは、好ましくはビス(ピナコラト)ジボロンである。

【0015】

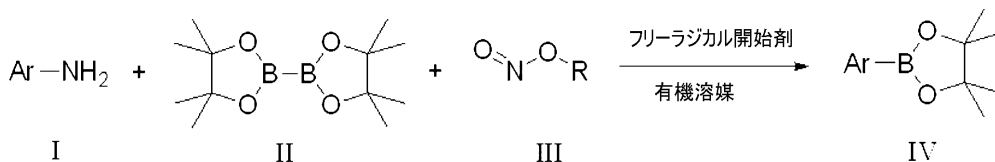
本方法では、亜硝酸アルキルのアルキル基は一般に、3個～6個の炭素原子を有する線状アルキル又は分岐状アルキル、好ましくは4個～5個の炭素原子を有するアルキル、例えばイソアミル又はtert-ブチル、より好ましくはtert-ブチルである。

【0016】

ジボロン酸エステルがビス(ピナコラト)ジボロンである場合、本方法は、下記反応によって表すことができる：

【0017】

【化1】



【0018】

反応中、化合物Iは、芳香族アミンを表し、化合物IIは、ビス(ピナコラト)ジボロンを表し、化合物IIIは亜硝酸アルキル(式中、Rはアルキルを表す)を表し、化合物IVは、生成物である芳香族ボロン酸エステルを表す。

【0019】

本方法では、反応は好ましくは、フリーラジカル開始剤によって促進される。過酸化ベンゾイル及びアゾジイソブチロニトリルのような市販のフリーラジカル開始剤は、特殊な処理を伴わずに使用することができる。その量は好ましくは、芳香族アミンの量に基づいて2モル%～10モル%である。反応はまた、フリーラジカル開始剤を添加せずに行うこともできることに留意すべきである。しかしながら、フリーラジカル開始剤を添加すると、収率を増加させることができ、また反応時間を低減させることができる。

【0020】

本方法で使用される有機溶媒は、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル及びアセトニトリルからなる群から選択されるものである。市販の有機溶媒は、特殊な処理を伴わずに使用することができる。溶媒の量は好ましくは、芳香族アミン1mmol当たり2mL～3mLである。

【0021】

本方法における3つの反応物質の好ましいモル比、すなわち芳香族アミン：ジボロン酸エステル：亜硝酸アルキルは、1：1：1.5～1：1.2：1.5の範囲である。

【0022】

反応温度及び反応時間は、種々の出発材料に応じて変わる。反応系から泡が生じなくなるまで、反応を遂行する。反応温度は一般に、室温～60の範囲であり、反応時間は1

10

20

30

40

50

般に、0.5時間～4時間の範囲である。油浴（例えば、シリコン油、パラフィン油等）又は他の加熱手段を、加熱プロセスに用いることができる。

【0023】

反応完了後、反応生成物に対する後処理（workup）操作（濃縮及び精製を含む）が好ましい。

【0024】

濃縮プロセスは、標準圧又は減圧下での蒸留のような方法を用いることができる。例えば、ロータリーエバポレーターを、真空蒸発に使用することができる。

【0025】

精製プロセスは、カラムクロマトグラフィを通じて純粋な生成物を提供することができる。

10

【0026】

本方法により、より高い効率及びより低いコストで、芳香族アミンから芳香族ボロン酸エステルへの一工程変換が初めて可能になる。この方法は、芳香族ボロン酸エステルの合成で広く適用することができる。本発明は、従来技術と比較して以下の利点を有する。

【0027】

1. 本発明に關与する主要な出発材料は芳香族アミンである。これは、出発材料として芳香族ハロゲン化物を用いる既存の方法にとって重要な補完である。芳香族アミンを調製するためのコストは、対応する芳香族ハロゲン化物よりも低い。幾つかの芳香族ハロゲン化物は、出発材料として対応するアリールアミンを用いることによって調製される（例えば、ザントマイヤー反応を介して）。

20

【0028】

2. 本方法に關与する反応は、厳密な無水及び無酸素条件を必要とせずに、空気下で容易に実施することができ、したがって利便性良くかつ容易に操作することができる。

【0029】

3. 本方法に關与する方法は、種々の官能基に対して十分耐容性であり、かつ適用可能である。アリール基上の置換基は、アルキル、アルコキシ、エステル、アミド、ケトカルボニル、ニトロ、ハロゲン（F、Cl、Br及びI）等であり得る。

【実施例】

【0030】

本発明は、実施例を用いてより詳細に記載される。しかしながら、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されない。

30

【0031】

実施例 1

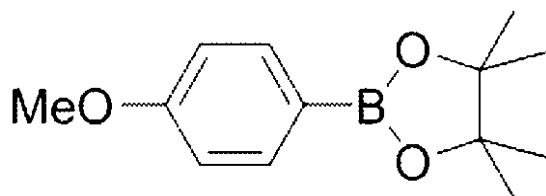
2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランの合成

ビス（ピナコラト）ジボロン  $B_2pin_2$ （1.2 mmol、305 mg）、過酸化ベンゾイル（0.1 mmol、24 mg）、4 - MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>（1 mmol、123 mg）及びアセトニトリル（3 mL）を25 mL容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸tert - ブチル（1.5 mmol、154 mg）を添加した。反応を室温で4時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ（石油エーテルにより溶出される）によって精製して、下記構造を有する2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを得た：

40

【0032】

## 【化2】



## 【0033】

この化合物は無色の液体であり、収率72%で得られる。そのNMRデータは、以下の通りである：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.75 (d, 1H, J = 8.7 Hz)、6.89 (d, 1H, J = 8.7 Hz)、3.82 (s, 3H)、1.33 (s, 12H)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 162.1、136.4、113.2、83.5、55.0、24.8。

10

## 【0034】

## 実施例2

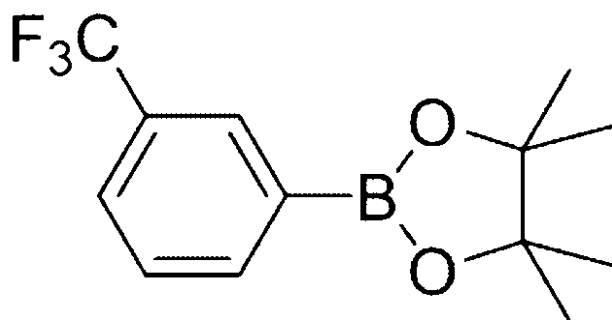
4,4,5,5-テトラメチル-2-(3-(トリフルオロメチル)フェニル)-1,3,2-ジオキサボロランの合成

B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (1.0 mmol, 254 mg)、過酸化ベンゾイル (0.02 mmol, 5 mg)、3-F<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> (1 mmol, 161 mg) 及びアセトニトリル (3 mL) を25 mL容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸tert-ブチル (1.5 mmol, 154 mg) を添加した。反応を室温で4時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ (石油エーテル：酢酸エチル = 30 : 1 (V : V) により溶出される) によって精製して、下記構造を有する4,4,5,5-テトラメチル-2-(3-(トリフルオロメチル)フェニル)-1,3,2-ジオキサボロランを得た：

20

## 【0035】

## 【化3】



30

## 【0036】

この化合物は無色の液体であり、収率70%で得られる。そのNMRデータは、以下の通りである：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.09 ~ 8.06 (m, 1H)、7.97 (d, 1H, J = 7.4 Hz)、7.70 (d, 1H, J = 7.9 Hz)、7.48 (t, 1H, J = 7.7 Hz)、1.36 (s, 12H)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 137.9、131.4、131.3、131.3、131.2、130.2、129.8、129.8、128.8、128.0、127.8、127.7、127.7、127.7、125.6、122.9、84.2、24.8。

40

## 【0037】

## 実施例3

1-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル

50

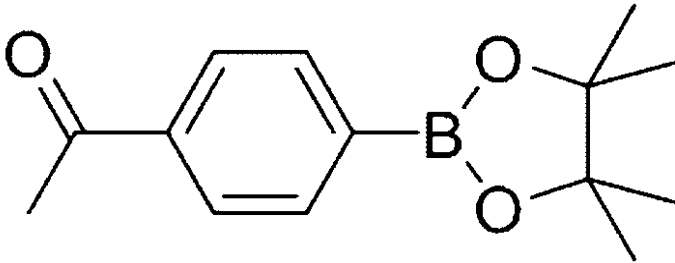
## ) フェニル) エタノンの合成

B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (1 mmol、254 mg)、過酸化ベンゾイル (0.02 mmol、5 mg)、1-(4-アミノフェニル)エタノン (1 mmol、135 mg) 及びアセトニトリル (3 mL) を 25 mL 容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸 tert-ブチル (1.5 mmol、154 mg) を添加した。反応を室温で 4 時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ (石油エーテル：酢酸エチル = 20 : 1 (V : V) により溶出される) によって精製して、下記構造を有する 1-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)エタノンを得た：

【0038】

【化4】

10



【0039】

この化合物は淡黄色の固体であり、収率 60% で得られる。その NMR データは、以下の通りである：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.94 ~ 7.88 (m, 4H)、2.62 (s, 3H)、1.36 (s, 12H)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 198.4、138.9、134.8、127.2、105.3、84.1、26.7、24.8。

20

【0040】

## 実施例 4

4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸エチルの合成

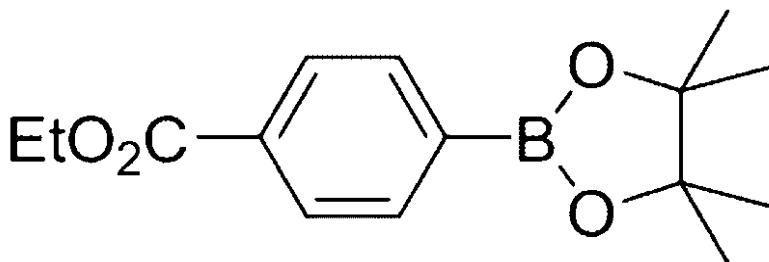
B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (1.0 mmol、254 mg)、過酸化ベンゾイル (0.02 mmol、5 mg)、4-アミノ安息香酸エチル (1 mmol、165 mg) 及びアセトニトリル (3 mL) を 25 mL 容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸 tert-ブチル (1.5 mmol、154 mg) を添加した。反応を室温で 4 時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ (石油エーテル：酢酸エチル = 20 : 1 (V : V) により溶出される) によって精製して、下記構造を有する 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸エチルを得た：

30

【0041】

【化5】

40



【0042】

この化合物は淡黄色の液体であり、収率 79% で得られる。その NMR データは、以下の通りである：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.02 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、7.87 (d, 2H, J = 8.4 Hz)、4.38 (q, 1H, J = 7

50

. 1 Hz)、1.42 ~ 1.35 (m, 15 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 166.6、134.5、132.6、128.5、84.1、61.0、24.8、14.2。

【0043】

実施例 5

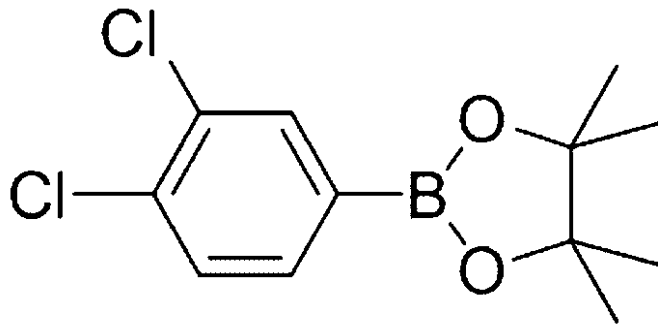
2-(3,4-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランの合成

$\text{B}_2\text{pin}_2$  (1.0 mmol、305 mg)、過酸化ベンゾイル (0.02 mmol、5 mg)、3,4-ジクロロアニリン (1 mmol、161 mg) 及びアセトニトリル (3 mL) を 25 mL 容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸 tert-ブチル (1.5 mmol、154 mg) を添加した。反応を室温で 4 時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ (石油エーテル：酢酸エチル = 20 : 1 (V : V) により溶出される) によって精製して、下記構造を有する 2-(3,4-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを得た：

10

【0044】

【化 6】



20

【0045】

この化合物は無色の液体であり、収率 54% で得られる。その NMR データは、以下の通りである： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.86 (d, 1 H,  $J = 1.4$  Hz)、7.60 (dd, 1 H,  $J_1 = 1.4$  Hz,  $J_2 = 7.9$  Hz)、7.43 (d, 1 H,  $J = 7.9$  Hz)、1.34 (s, 12 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 136.5、135.4、133.7、132.2、129.9、84.3、24.8。

30

【0046】

実施例 6

N-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)アセトアミドの合成

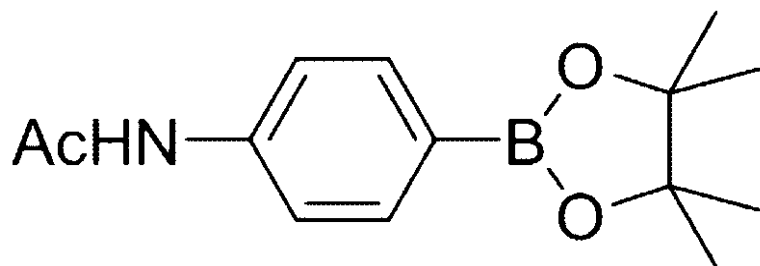
$\text{B}_2\text{pin}_2$  (1.2 mmol、305 mg)、過酸化ベンゾイル (0.02 mmol、5 mg)、N-(4-アミノフェニル)アセトアミド (1 mmol、150 mg) 及びアセトニトリル (3 mL) を 25 mL 容の管型反応器へ加えた後、亜硝酸 tert-ブチル (1.5 mmol、154 mg) を添加した。反応を室温で 1 時間行った。溶液を反応後に濃縮して、結果として生じたものをカラムクロマトグラフィ (石油エーテル：酢酸エチル = 20 : 1 (V : V) により溶出される) によって精製して、下記構造を有する N-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)アセトアミドを得た：

40

【0047】



【化7】



【0048】

10

この化合物は白色の固体であり、収率93%で得られる。そのNMRデータは、以下の通りである： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.76 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz)、7.53 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz)、2.16 (s, 3H)、1.33 ~ 1.24 (m, 12H)； $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 168.5、140.5、135.6、128.8、119.9、118.5、83.6、74.9、24.9、24.7、24.5、24.4。

## 【 国际调查报告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CN2010/001301
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07F 5/04 (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C07F 5		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG CASREACT</b>		
boric acid ester, boronic ester, diborane, boryl, boronate, diboron, nitrite, nitrous acid ester, amine, search according to the structure of the reactant and product in claim 1 and the equation in claim 1		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1255123 A (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG), 31 May 2000 (31.05.2000), see the whole document, in especial example 9	1-10
A	Fang, Fu-Chuan et al., Versatile one-step introduction of multiple hydrogen-bonding sites onto extended $\pi$ -conjugated systems, Chemical Communications, 06.11.2008, No. 47, pages 6369-6371, see scheme 1 and page 6369	1-10
A	CN 1639171 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 13 July 2005 (13.07.2005), see the whole document, in especial example 1	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>18 Nov. 2010 (18.11.2010)</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 Dec. 2010 (09.12.2010)</b>
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>CHANG Xiaoyu</b> Telephone No. (86-10)62084403

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

PCT/CN2010/001301

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1255123 A	31.05.2000	WO 9845265 A1	15.10.1998
		AU 6813498 A	30.10.1998
		NZ 337951 A	28.02.2000
		EP 0986541 A1	22.03.2000
		AU 716306 B	24.02.2000
		US 6399779 B1	04.06.2002
		MX 9909255 A1	01.06.2001
		KR 20010006208 A	26.01.2001
		JP 2002505663 T	19.02.2002
		US 2002032339 A1	14.03.2002
		US 2002193604 A1	19.12.2002
		US 6559310 B2	06.05.2003
		US 6939985 B1	06.09.2005
		CA 2285455 A	15.10.1998
		CN 1639171 A	13.07.2005
EP 1481978 A1	01.12.2004		
US 2005148775 A1	07.07.2005		
US 7612218 B2	03.11.2009		
CN 1318431 C	30.05.2007		
US 2010010224 A1	14.01.2010		
JP 4468700 B2	26.05.2010		
JP 2003573001 T2	30.06.2005		

国际检索报告		国际申请号 <b>PCT/CN2010/001301</b>
<b>A. 主题的分类</b>		
C07F 5/04 (2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
<b>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07F 5		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG, CASREACT		
北京大学, 莫凡洋+江玉波+邱頔+姚文刚+张艳+王剑波, 硼酸酯, 硼, 胺, 联硼酯, 乙硼烷, 亚硝酸, boric acid ester, boronic ester, diborane, boryl, boronate, diboron, nitrite, nitrous acid ester, amine, 用权利要求 1 中反应物和产物的结构式、反应式进行检索		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1255123 A (联邦科学和工业研究组织), 31.5月2000(31.05.2000), 参见全文, 尤其是实施例 9	1-10
A	Fang, Fu-Chuan 等, Versatile one-step introduction of multiple hydrogen-bonding sites onto extended $\pi$ -conjugated systems, Chemical Communications, 2008 年 11 月 6 日, 第 47 期, 6369-6371 页, 参见 scheme 1 和第 6369 页	1-10
A	CN 1639171 A (三菱丽阳株式会社), 13.7月2005(13.07.2005), 参见全文, 尤其是实施例 1	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 <b>18.11 月 2010 (18.11.2010)</b>		国际检索报告邮寄日期 <b>09.12 月 2010 (09.12.2010)</b>
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员  <b>常晓屿</b>  电话号码: (86-10) 62084403

国际检索报告 关于同族专利的信息		国际申请号 <b>PCT/CN2010/001301</b>			
检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期		
CN 1255123 A	31. 05. 2000	WO 9845265 A1	15. 10. 1998		
		AU 6813498 A	30. 10. 1998		
		NZ 337951 A	28. 02. 2000		
		EP 0986541 A1	22. 03. 2000		
		AU 716306 B	24. 02. 2000		
		US 6399779 B1	04. 06. 2002		
		MX 9909255 A1	01. 06. 2001		
		KR 20010006208 A	26. 01. 2001		
		JP 2002505663 T	19. 02. 2002		
		US 2002032339 A1	14. 03. 2002		
		US 2002193604 A1	19. 12. 2002		
		US 6559310 B2	06. 05. 2003		
		US 6939985 B1	06. 09. 2005		
		CA 2285455 A	15. 10. 1998		
		CN 1639171 A	13. 07. 2005	WO 03074533 A1	12. 09. 2003
				EP 1481978 A1	01. 12. 2004
				US 2005148775 A1	07. 07. 2005
US 7612218 B2	03. 11. 2009				
CN 1318431 C	30. 05. 2007				
US 2010010224 A1	14. 01. 2010				
JP 4468700 B2	26. 05. 2010				
		JP 2003573001 T2	30. 06. 2005		

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 モ, ファンヤン  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

(72)発明者 ジアン, ユボ  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

(72)発明者 チウ, ディ  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

(72)発明者 ヤオ, ウェンガン  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

(72)発明者 チャン, ヤン  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

(72)発明者 ワン, ジアンボ  
中華人民共和国 ペキン 100871, ハイディアン ディストリクト, 5 ユイヒユアン  
ロード, 北京大学化学および分子工程学院

Fターム(参考) 4H048 AA02 AC80 BB21 VA77 VB10