

新規ジアザボロール類の反応性

(宇都宮大工¹・宇都宮大機器分析センター²) ○千葉 創太¹・六本木 誠²・大庭 亨¹
 Reactivity of novel diazaboroles (¹*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*, ²*Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University*) ○Sota Chiba,¹ Makoto Roppongi,² Toru Oba¹

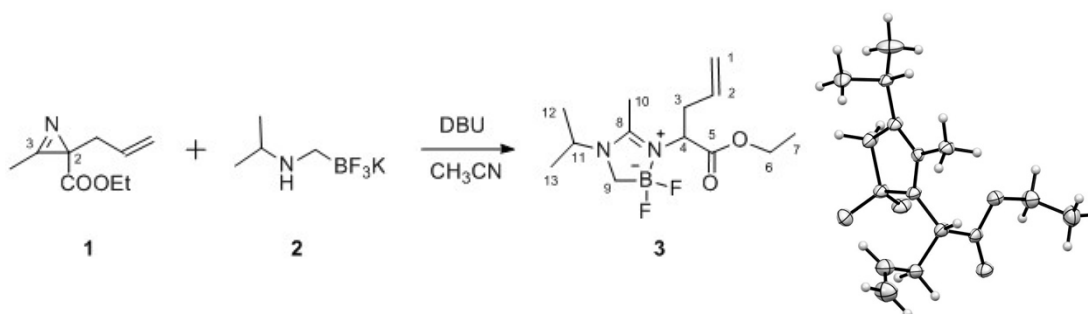
Boronic acids and trifluoroborates have received much attention as drugs and their synthetic precursors. We have studied novel boron-containing peptidomimetics. We found that reaction of 2*H*-azirines with [(alkylamino)methyl]trifluoroborates gave novel 1,4,2-diazaboroles. The molecular structure of the compound was confirmed by X-ray crystallography. In this presentation, we will report the reactivity of the compound. The five-membered ring containing B-N coordination bonding was stable when stirring with aryl bromide and Pd catalyst. The diazaborole ring was also intact under the mild hydrolysis conditions for trifluoroborate (water with silica), but affected by aqueous NaOH.

Keywords : Peptidomimetics; Boronic acid; Azirine; Diazaborole

ボロン酸やトリフルオロボレートは薬剤やその合成前駆体として注目を集めている。我々は医薬品への応用を目指して新規な含ホウ素ペプチドミメティクスの合成開発を進めてきた。その過程で、2*H*-アジリンに[(アルキルアミノ)メチル]トリフルオロボレートを反応させると、新規な 1,4,2-diazaborole が得られることを初めて見出した(下図)¹⁾。生成物 **3** の分子構造は X 線結晶構造解析により確定した。C9-B-N の結合角は 98° であるのに対し、C9-B-F は 116° で、ホウ素原子周辺は sp² 型の配位構造に近い。C8-N の結合長はいずれも 0.13 nm であり、π 共役が示唆された。

この反応は金属触媒を用いない温和な条件で進行し、アジリンの C2-C3 結合は光照射なしで切断される。¹H-NMR で反応の経時変化を追跡したところ、長寿命の反応中間体は見られなかった。

一般にトリフルオロボレートは、シリカ存在下で水と反応してボロン酸に変換されるが、**3** では変化がなかった。しかし、NaOH に対しては反応の進行が確認された。また、**3** を Pd 触媒の存在下で臭化アリールと反応させたところ、アリル基に対して溝呂木・ヘック反応が進行し、diazaborole 環は維持されていた。



1) T. Oba, H. Takahashi, M. Roppongi, K. Miyata, *Tetrahedron Lett.* **2022**, 102, 153953.