

パラジウム触媒を用いた 1,2-アザボリン類の不斉 N-H/B-H 二官能基化法の開発

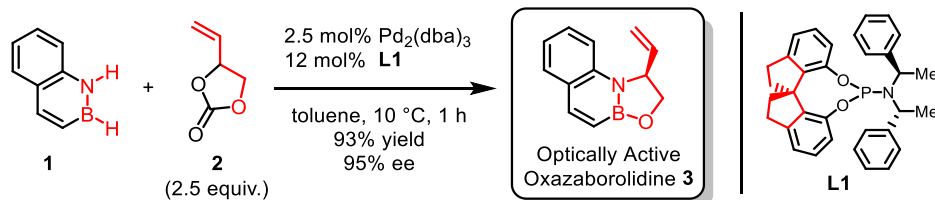
(東工大生命理工¹, 東工大化生研²) ○村上 弘樹¹・盛田 大輝^{1,2}・中村 浩之^{1,2}
 Palladium-Catalyzed Asymmetric N-H/B-H Double Functionalization of 1,2-Azaborines
 (¹*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Murakami,¹ Taiki Morita,^{1,2} Hiroyuki Nakamura^{1,2}

Azaborines which have nitrogen and boron atoms in their ring have garnered much attention in various research fields including medicinal chemistry as well as material science. However, due to the lack of investigations into their unique reactivity, synthetic methodologies for a series of functionalized azaborines have not been well developed. The current methods for N-H or B-H substitution of 1,2-azaborines require stoichiometric amount of strong bases, which resulted in limited structural diversity of these hetero atoms.¹ Therefore, it is necessary to develop mild and catalytic N-H or B-H functionalization of 1,2-azaborines to expand their molecular complexity. Herein, we disclose a palladium-catalyzed asymmetric cycloaddition between 1,2-azaborines and vinyl ethylene carbonates to produce chiral oxazaborolidines. This is the first to report the catalytic enantioselective N-H/B-H double functionalization of azaborines.²

Keywords : Azaborine; Double Functionalization; B-H Functionalization; Palladium Catalyst; Enantioselective Cycloaddition

環内に窒素およびホウ素原子をもつアザボリン類は、有機エレクトロニクスの分野で注目されるほか、創薬における利用拡大が期待される重要な化合物群である。しかしながら、それらヘテロ原子がもたらす特異な反応性についての理解が乏しいために、アザボリン類の直接官能基化法は殆ど開発されていない¹⁾。今回我々は、キラル配位子およびパラジウム触媒存在下で 1,2-アザボリン類とビニルエチレンカルボナートを反応させると、N-H/B-H 結合の切断を伴う不斉付加環化反応が進行し、光学活性な新規多環性オキサザボロリジンが得られることを見出した²⁾。

実際に、アザボリン **1** と炭酸エステル **2** の反応を、触媒量の Pd₂(dba)₃ 及びホスホロアミダイト配位子 **L1** の存在下で行ったところ、オキサザボロリジン **3** を高収率 (93%)、かつ高いエナンチオ選択性 (95% ee) で得ることに成功した。本発表では、本反応の基質適用範囲ならびに反応機構も併せて報告する。



1) Lamm, A. N.; Garner, E. B.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8157–8160.

2) Morita, T.; Murakami, H.; Asawa, Y.; Nakamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed. early view* (2022), DOI: 10.1002/anie.202113558