

パラジウム触媒を用いた BN 複素環化合物の B-アレニル化反応

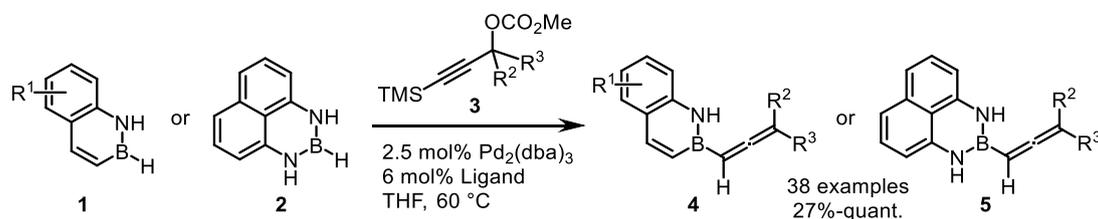
(東工大化生研¹・東工大生命理工²) ○盛田 大輝^{1,2}・○伊藤 暖²・中村 浩之^{1,2}
 Palladium Catalyzed *B*-Allenylation of BN Heterocycles (¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, ²School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Taiki Morita,^{1,2} Non Ito,² Hiroyuki Nakamura^{1,2}

Heterocycles which have nitrogen and boron atoms in their ring, so called BN heterocycles, have garnered more and more attention in various research fields including medicinal chemistry as well as organic electronics. However, the lack of synthetic methodologies for direct functionalization has limited structural diversity of BN heterocycles.¹ Recently, we reported the palladium catalyzed asymmetric cycloaddition of 1,2-azaborines with vinyl ethylene carbonate to provide polycyclic oxazaborolidines, in which first catalytic N-H/B-H double functionalization was achieved.² Herein, we report a palladium catalyzed coupling of BN heterocycles with propargylic esters that produces a wide variety of *B*-allenyl compounds (38 examples, 27%-quant.). Based on mechanistic studies, a plausible mechanism involving the palladium-allenylidene complex as a key intermediate was proposed.

Keywords : Azaborine; Allene; *B*-H Functionalization; Palladium; Allenylidene

環内に窒素およびホウ素原子をもつ BN 複素環化合物は、有機エレクトロニクス分野で注目されるほか、創薬への利用が期待される重要な化合物群である。しかしながら、BN 複素環化合物の直接的な官能基化法はほとんど開発されておらず、多様な誘導体の供給は困難である¹⁾。この背景の下、我々は先行研究においてパラジウム触媒を用いた 1,2-アザボリン類の触媒的 N-H/B-H 二官能基化反応を報告した²⁾。この知見をもとに、本研究では 1,2-アザボリン類やナフタレン-1,8-ジアミノボラン (HBdan) と炭酸プロパルギルエステルとのカップリングを検討したところ、B-H 結合の選択的な活性化を経て *B*-アレニル化体が得られることを見出した。

実際に、BN 複素環化合物 **1** または **2** と炭酸プロパルギルエステル **3** を、パラジウム触媒の存在下、THF 溶媒中、60 °C で反応させたところ、多種多様な *B*-アレニル化体 **4** および **5** を得ることに成功した (38 examples, 27%-quant.)。また、本反応の機構を詳細に調査し、パラジウム-アレニリデン錯体を鍵活性種とする反応機構を提唱した。本発表ではこれら検討の詳細について報告する。



1) McConnell, C. R.; Liu, S.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436–3453.

2) Morita, T.; Murakami, H.; Asawa, Y.; Nakamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113558.