脂肪族オキサザボロリジノンの合成と反復型カップリング

（山口大工[1]）○林　充樹[1]・野尻　貴樹[1]・西形　孝司[1]

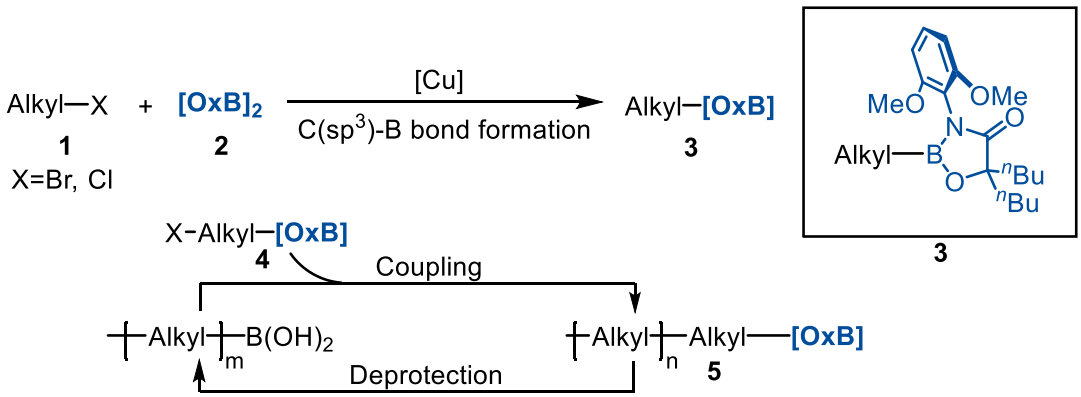
Synthesis and Iterative Coupling of Aliphatic Oxazaborolidinones

([1]*Yamaguchi University*) ○Mizuki Hayashi,[1] Takaki Nojiri,[1] Takashi Nishikata[1]

While alkyl borons are versatile synthetic intermediates, their preparation remains challenging due to the inherent instability and high reactivity of organoboron species. We previously demonstrated that oxazaborolidinone serves as an effective protecting group, where its bulky alkyl substituents shield the boron p-orbital and modulate C-B bond reactivity. Here, we report the development of optimal conditions for the boronation of alkyl halides using a novel bisoxazaborolidinone framework. The resulting alkyl boron compounds show remarkable stability while maintaining sufficient reactivity for iterative coupling reactions.

Keywords : Catalytic boronation reaction; Cyclic boronides; Iterative coupling

ハロゲン化アルキル(**1**)とビスオキサザボロリジノン(**2**)との遷移金属触媒カップリング反応を検討した。その結果、銅触媒と(*o*-tol)$_3$P の組み合わせが非常に効果的であることを見出した。図中の **1** から **3** を合成する過程において本反応条件を用いると、sp^{3}炭素上にホウ素が置換されたアルキルオキサザボロリジノン(Alkyl-[OxB]) (**3**)を良好な収率で合成することに成功した。また **3** を加水分解しハロゲン置換有機 OxB(**4**)とカップリングを行うと、対応する反復型カップリング生成物(**5**)を得ることができた。また、**3** の C-B 結合はこの状態では反応性がないことから反応性の制御が確認できた。本発表では、ボリル化の詳細を中心に、反復型カップリングへの応用可能性を議論する。



1)a) E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716–6717.b) Noguchi, H.; Hojo, K.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 758−759.
2)a) N. Tsuchiya, T. Nojiri, T. Nishikata, *Chem. Eur. J*. **2023**, *29*, e202303271.b) T. Nojiri, N. Tsuchiya, T. Nishikata, *Chem. Eur. J*. **2024**, *30*, e202303953

© The Chemical Society of Japan