

複数種のボロン酸を活用したボロキシテンプレート法による大環状骨格構築法の開発

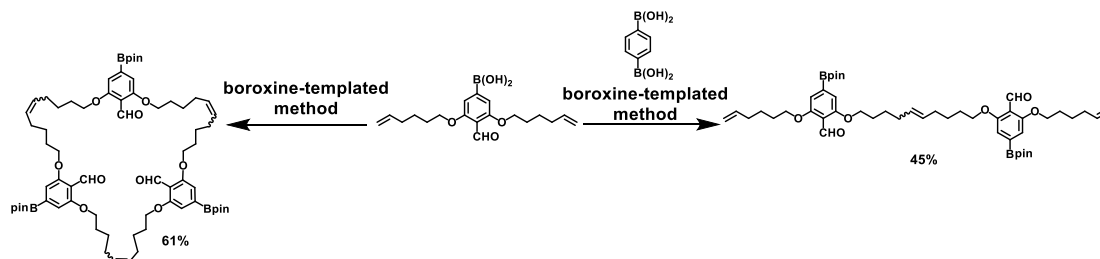
(東京科学大理) ○嵯峨山 朋希・後藤 敬・小野 公輔

Boroxine-Templated Methods for the Construction of Macrocycles Utilizing Multiple Boronic Acids (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Tomoki Sagayama, Kei Goto, Kosuke Ono

We previously developed a boroxine-templated method for the efficient synthesis of macrocyclic triboronic acid esters. This approach relies on the formation of boroxine templates from linear boronic acids bearing terminal olefin groups, followed by olefin metathesis and subsequent pinacol protection. In this study, to increase the number of substrate units incorporated into the final product, we investigated whether performing the boroxine-templated reaction in the presence of 1,4-benzenediboronic acid could selectively afford macrocyclic tetraboronic acid esters. Four equivalents of the substrate boronic acid were combined with 1,4-benzenediboronic acid and heated in a 1,1,2,2-tetrachloroethane/dioxane (19:1) solvent mixture. After addition of a Grubbs catalyst, the reaction mixture was further heated. Subsequent pinacol protection and purification by gel permeation chromatography revealed that the major product (45% yield) was a linear diboronic acid ester, rather than the desired macrocyclic species incorporating four substrate units.

Keywords : *Boroxine; Templated Synthesis; Olefin Metathesis*

当研究室では、両末端にオレフィン部位を有する鎖状ボロン酸を基質に使い、ボロキシンをテンプレートとして利用した大環状化合物の合成法を報告している¹⁾。このボロキシテンプレート法では、基質 3 分子からなる大環状トリボロン酸エステルが効率的に合成できる。本研究では、最終生成物に組み込まれる基質ユニットの数を増やすことを目指し、1,4-ベンゼンジボロン酸存在下でのボロキシテンプレート法を検討した。すなわち、1,4-ベンゼンジボロン酸と 4 つの基質ボロン酸からボロキシンを形成させた後、オレフィンメタセシスを行い、後処理することで、大環状テトラボロン酸エステルが選択的に得られるのではないかと考え検討を行った。まず、1,4-ベンゼンジボロン酸に対して基質ボロン酸を 4 当量加え、1,1,2,2-テトラクロロエタン/ジオキサン(19:1)の混合溶媒中、加熱攪拌を行った。その後、Grubbs 触媒を加え、オレフィンメタセシスを行った。反応後ピナコールを加え後処理を行い、粗生成物を GPC により精製した。その結果、4 つの基質を含む大環状分子ではなく、2 つの基質がオレフィンメタセシスにより連結された鎖状ジボロン酸エステルが主生成物として収率 45% で得られた。



- 1) K. Ono, S. Onodera, H. Kawai, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 12544-12547.