

光分解性アザボラセン型ホウ素アート錯体の開発

(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○宮本 祐輔¹・隅田 有人¹・大宮 寛久^{1,2}

Direct Photoexcitation of Azaboracene-based Organoborate Enabling Alkylradical Generation
(¹Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ., ²JST PRESTO) ○Yusuke Miyamoto,¹ Yuto Sumida,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

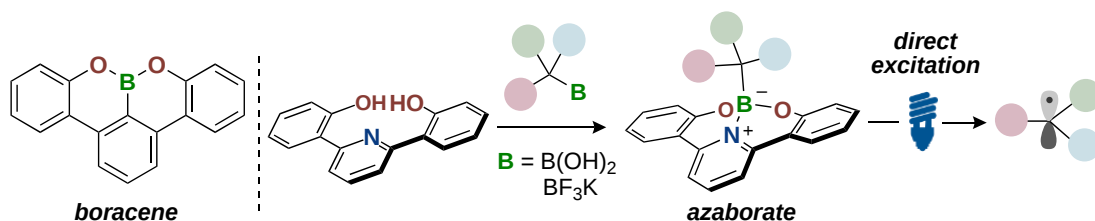
We have previously reported that the direct photo-excitation of an alkylborate enabled the generation of various alkyl radicals, including primary, secondary, and tertiary alkyl radicals, in addition to methyl radical¹⁾. The alkylborate can be easily prepared from the treatment of cyclic boron compound, boracene, with organolithium or Grignard reagents as a nucleophile. Whereas, the functional group tolerance of the organic group on the borate has been limited due to the high reactivity of the nucleophile.

In this study, we have redesigned azaboracene-based borate that achieves higher functional group tolerance. This borate can be prepared from alkylboronic acid or trifluoroborate salt, and thus a variety of functional groups such as ketone, ester, and amide can be used. As in the borate derived from boracene, we confirmed the corresponding alkyl radical generation via direct excitation under visible-light irradiation.

Keywords : Boron-Ate Complex; Direct Excitation; Radical; Visible Light

我々は、環状ホウ素化合物ボラセンと有機金属反応剤から調製されるホウ素アート錯体を開発した¹⁾。可視光を照射することで、このホウ素アート錯体が直接励起され、アルキルラジカル（メチル、第一級、第二級、第三級）を与えた。これらアルキルラジカルは、付加反応や触媒的クロスカップリング反応に利用できた。一方で、有機金属反応剤として、高反応性の有機リチウムおよびグリニャール試薬を用いるため、ホウ素アート錯体から発生するアルキルラジカルの官能基許容性に問題があった。

今回、我々は、高い官能基許容性を実現するホウ素アート錯体として、アザボラセンボレートを設計した。このアザボラセンボレートは、アルキルボロン酸やトリフルオロボレート塩より調製できることから、ケトン、エステル、アミドなどの種々の官能基が許容できた。そして、可視光直接励起により、対応するアルキルラジカルを与えた。



1) Sato, Y.; Nakamura, K.; Sumida, Y.; Hashizume, D.; Hosoya, T.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938–9948.