

有機ホウ素アート錯体の直接光励起を活用したラジカル型 N-ヘテロ環カルベン触媒反応

(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○佐藤 由季也¹・隅田 有人¹・大宮 寛久^{1,2}
 Direct Excitation of Organoborate Enabling Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*, ²*JST PRESTO*) ○Yukiya Sato,¹ Yuto Sumida,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

We report a visible-light-mediated N-heterocyclic carbene (NHC) catalysis for cross-coupling between boracene-based alkylborates and carboxylic acid derived-acyl imidazoles, affording ketones. The reaction involves single electron transfer from the excited state of alkylborate to the acyl azolium intermediate derived from an acyl imidazole and NHC, followed by radical-radical coupling between the resultant ketyl radical and alkyl radical.

Keywords : Borate complex; Direct excitation; N-Heterocyclic Carbene; Radical

可視光を利用した光レドックス触媒による化学反応は、一電子移動による有機ラジカル種の発生を経由するため、温和な条件下において、嵩高い sp^3 炭素の導入・高い化学選択性・幅広い基質適用範囲を実現できる。しかし、光レドックス触媒自身の酸化還元過程を考慮する必要があるため、反応をしばしば複雑化する。これに対して、反応基質の可視光励起による有機ラジカル種の生成・利用は、より簡便かつ直截的な手法といえる。このような背景のもと、我々は、分子内にホウ素を有する五環性化合物ボラセンから得られるホウ素アート錯体が、可視光により直接励起されて第三級アルキルラジカルやメチルラジカルを含む種々のアルキルラジカルを与えることを見出した¹⁾。また、ホウ素アート錯体は可視光により励起されることで、ラジカル前駆体として働くのみならず、強い一電子還元剤としても機能することを明らかにした。

今回我々は、この一電子還元能に基づいて、可視光と N-ヘテロ環カルベン (NHC) 触媒によるアルキルホウ素アート錯体とアシルミダゾールのラジカル型カップリングを開発した。アシルミダゾールと NHC 触媒により得られるアシルアゾリウム中間体に対して、光励起されたホウ素アート錯体から一電子還元が進行することで、ケチルラジカルとアルキルラジカルがそれぞれ生じる。続いて、これらラジカルが選択的に反応することでケトンを与えるとともに、NHC 触媒が再生する²⁾。

