

有機ホウ素アート錯体の直接光励起に基づくラジカル反応

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

Radical Reactions Based on Direct Photoexcitation of Boracene-based Organoborate

(¹Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ., ²JST PRESTO) ○Marin Kemmochi,¹ Yuto Sumida,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

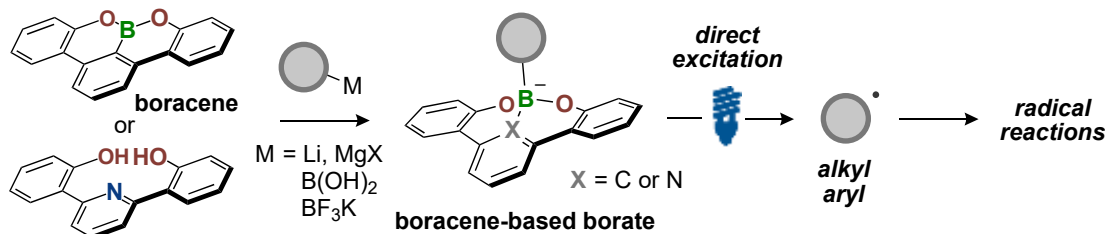
Direct excitation of substrates under visible-light irradiation is a highly straightforward methodology for a radical generation without photoredox catalyst nor formation of a charge-transfer complex. We have previously reported that the direct photo-excitation of an alkylborate enabled the generation of various alkyl radicals, including primary, secondary, and tertiary alkyl radicals, in addition to methyl radical¹⁾.

In this work, we have investigated a further extension of the direct excitation methodology. We found that the alkylation of heteroarenes proceeded based on the direct excitation of alkylborate as a radical source using oxygen as an oxidant. Additionally, not only alkyl radical, but the generation of synthetically useful aryl radical was also possible by using aryl group-installed borate under visible-light irradiation. The aryl radical generation can be applied to Giese addition.

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

可視光による基質の直接励起は、光レドックス触媒や電荷移動錯体の形成を必要とすることなく、ラジカル発生が行える直截的な手法である。我々はこれまでに、環状ホウ素化合物ボラセンから得られるホウ素アート錯体に対して可視光を照射すると、種々のアルキルラジカルが生じることを報告している¹⁾。

今回我々は、本手法のさらなる拡張を行うべく検討を行った。その結果、ホウ素アート錯体をラジカル源として酸素を酸化剤とした可視光直接励起によるヘテロアレーンのアルキル化反応が進行した。加えて、ホウ素上の有機基としてアルキル基のみならずアリアルを導入することで、直接励起による合成的有用性の高いアリアルラジカルの発生が可能であり、電子不足アルケンへの付加体が得られた。



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