光照射下でスルホニルアレーン類を用いる N-ヘテロサイクリックカルベンーボランのアリール化反応

(金沢大理工 ¹・金沢大院自然 ²・金沢大 WPI-NanoLSI³・関西学院大生命環境 ⁴・JST CREST⁵) ○西田 達哉 ¹・西村 達也 ²・前田 勝浩 ²、³・米倉 恭平 ⁴、⁵・白川 英二 ⁴、⁵・谷口 剛史 ²、⁵

Arylation of an N-Heterocyclic Carbene Borane Using Sulfonylarenes Under Photoirradiation (¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ³WPI-NanoLSI, Kanazawa University, ⁴School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University, ⁵CREST, JST) OTatsuya Nishida¹, Tatsuya Nishimura², Katsuhiro Maeda^{2,3}, Kyohei Yonekura^{4,5}, Eiji Shirakawa^{4,5}, Tsuyoshi Taniguchi^{2,5}

In this presentation, we report a homolytic aromatic substitution reaction between sulfonylarenes and an NHC-borane under photoirradiation.

When a solution of sulfonylarenes and an NHC-borane in tetrahydrofuran was irradiated by 365 nm light, the corresponding arylboranes were obtained in good yield. The present reaction would be initiated by C–S bond cleavage by photoirradiation. The boryl radical would be formed from the resultant radical species and the NHC-borane, which causes the addition reaction to sulfonylarenes to give the products after elimination of a sulfonyl radical. The sulfonyl radical could close a chain by abstraction of a hydrogen atom from the starting NHC-borane to form the boryl radical again.

Keywords: Borane complexes; Sulfonylarenes; Photoirradiation; Radical reactions; Carbon-boron bond formation

N-ヘテロサイクリックカルベン-ボラン(NHC-ボラン)は、ボリルラジカルの前駆体として働くことが知られている。最近、我々はラジカル開始剤や触媒を用いずに、光のみで進行する芳香族ラジカル置換反応の開発を行っており、今回、我々は光照射下でスルホニルアレーン類と NHC-ボランの間で起こるラジカル置換反応について報告する。

炭酸水素カリウムなどの塩基の存在下、スルホニルアレーンと NHC-ボランのテトラヒドロフラン溶液に 365 nm の光を照射すると、対応するアリールボランが収率良く得られた。本反応は光照射によるスルホニルアレーンの C-S 結合の開裂によって開始される。この過程で生じたラジカル種と NHC-ボランから形成されたボリルラジカルがスルホニルアレーンへ付加し、スルホニルラジカルの脱離によって生成物を与える。求電子的な性質を持つスルホニルラジカルは、求核的な NHC-ボラン

から水素原子を引き抜き、ボリルラジカルを 再度発生させることが できるので、本反応は ラジカル連鎖機構で進 行すると考えられる。