

## ortho-ボリルアリールトリアゼンへの光照射による アライン発生法の開発

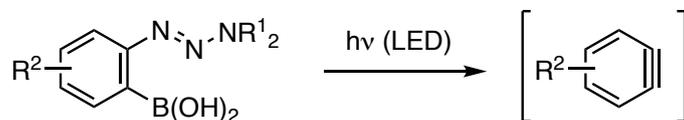
(東医歯大生材研) ○丹羽 節・坂田 優希・陌間 由貴・半矢 実保・細谷 孝充  
Aryne generation by photo-irradiation to *ortho*-borylaryltriazenes (*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*) ○Takashi Niwa, Yuki Sakata, Yuki Hazama, Miho Hanya, Takamitsu Hosoya

Arynes are highly reactive species having a distorted carbon-carbon triple bond. Typical methods for aryne generation require adding a base, limiting the functional group tolerance. Alternatively, photo-induced generating methods have been reported previously, whereas the synthesis of the corresponding precursors is not practical. In this context, we focused on 1-(*ortho*-borylaryl)triazene as a novel photo-activatable precursor and found that UV-irradiation to it in the presence of arynophiles efficiently provided the corresponding products, even in water media. We will discuss the design of the precursor, optimization of the conditions, and mechanistic analysis using DFT calculations.

**Keywords** : Aryne; Triazene; Photoreaction; DFT calculation

芳香環内部に炭素-炭素三重結合を有するアラインは、その三重結合の歪み解消を駆動力とした高い反応性化学種として注目を集めている。これまでに多様なアライン発生法が報告されてきたが<sup>1)</sup>、特に近年有機合成に応用される手法の多くは塩基の添加を必須とするため、基質適用範囲に限りがあるほか、水中などプロトン性溶媒中での発生は困難である。これに対し、光照射によってアラインを出す手法<sup>2)</sup>が知られているが、対応する前駆体の合成の煩雑さから、その応用例は少ない。

今回我々は、光照射によってアラインを発生させる新たな前駆体として、芳香環のオルト位にトリアゼニル基とボリル基を有する化合物<sup>3)</sup>を設計した。この化合物は市販の化合物から二段階で合成可能である。実際にこの化合物を合成し、アライン捕捉剤の共存下で紫外光を照射したところ、対応する生成物が高収率で得られることを見いだした。効率は下がるものの、本反応は水中でも進行する。本発表では、アライン前駆体の設計指針、反応条件等の検討、並びに量子化学計算による反応機構解析の結果について議論する。



1) K. Uchida, S. Yoshida, T. Hosoya, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, *77*, 145.

2) N. A. Schnarr *et al.* *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2003.

3) This compound was reported to generate an aryne by the treatment with silica-gel. M. Ito, Y. Yamabayashi, M. Oikawa, E. Kano, K. Higuchi, S. Sugiyama, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2963.