

反応活性種の光励起状態を利用するヘテロ元素導入反応の開発

(東工大物質理工¹・東大院薬²) ○永島 佑貴^{1,2}

Photo-induced elementalization reactions enabled by photoexcited reactive species

(¹ Tokyo Institute of Technology, ² The University of Tokyo) ○Yuki Nagashima^{1,2}

Organoboranes, organosilanes, and organostannanes are ubiquitous and have attracted attention as synthetic building blocks, functional materials, and bioactive molecules. A wide variety of elementalization (borylation/silylation/stannylation) reactions have been developed using diverse reactive species and/or catalysts.¹⁻⁴⁾ Herein, I would like to present our developed photo-induced elementalization reactions by directly utilizing "photoexcited unstable reactive species": (1) multiple borylation of alkynes,⁵⁾ (2) illuminating stannylation of alkynes and fluoroarenes,⁶⁾ and (3) basic group-directed *ortho*-C–H borylation of arenes.⁷⁾

This photo-induced methodology provides various unprecedented intermediates, which show completely different reactivity and selectivity from conventional ones to enable various borylation/stannylation reactions above, which are difficult to achieve by traditional reactions.

Keywords : Organic Photochemistry, Excited State, Main-group Element Compound, Borylation/Silylation/Stannylation, Theoretical Calculation

ホウ素・ケイ素・スズなどの電気陽性な元素を有する有機ヘテロ元素化合物は、重要合成中間体・機能性材料・生理活性分子の構造単位としての利用が近年注目されており、その効率的で多様な合成法が求められている。これまでに、様々な試薬や触媒の開発によって、多様な極性反応や触媒反応が見出されてきた¹⁻⁴⁾。一方で私は、「活性の高い反応中間体をさらに光励起させる」という反応設計によって、励起状態の有する特異な反応性・選択性を引き出し、従来法では困難であった多様なホウ素化・スズ化反応を実現してきた。本講演では、以下の3反応に関して紹介する。

(1) 有機ホウ素アート錯体の光励起: 「末端アルキンの四重ホウ素化反応」⁵⁾

ジボロン (B–B) は、塩基を配位させてアート錯体とすることでホウ素アニオン等価体として振る舞い、求核的なホウ素化反応が進行することが知られている¹⁾。このB–B結合の光励起状態を作り出すことで、強力に結合を活性化し、より高活性な求核的ホウ素化反応が実現できるのではないかと考えた。光を吸収できるアリールアセチリドをジボロンと錯形成(アート錯体化)させ、紫外光を照射することで、B–B結合の光励起状態を作り出したところ、「アルキンの四重ホウ素化反応」が進行することを見出した。本反応は、通常の熱的反応では合成できなかった高度にホウ素化された有機化合物を与える。実験・理論計算の両面から、光によって直接B–B結合を活性化することで、高活性な「ホウ素アニオン等価体」を利用できることが示された。

上記の発見をきっかけに、「元素が光を吸収できれば、励起状態において新たな反応活性種を作り出せるのでは」と予感した。原子番号5のホウ素は光を直接吸収することは叶わなかったが、高周期軌道を有する原子番号50のスズや、遷移金属元素である原子番号45のロジウムならば、光を直接吸収できるのではないかと考えた。

(2) 有機スズアニオンの光励起: 「アルキン・フルオロアレーンのスズ化反応」⁶⁾

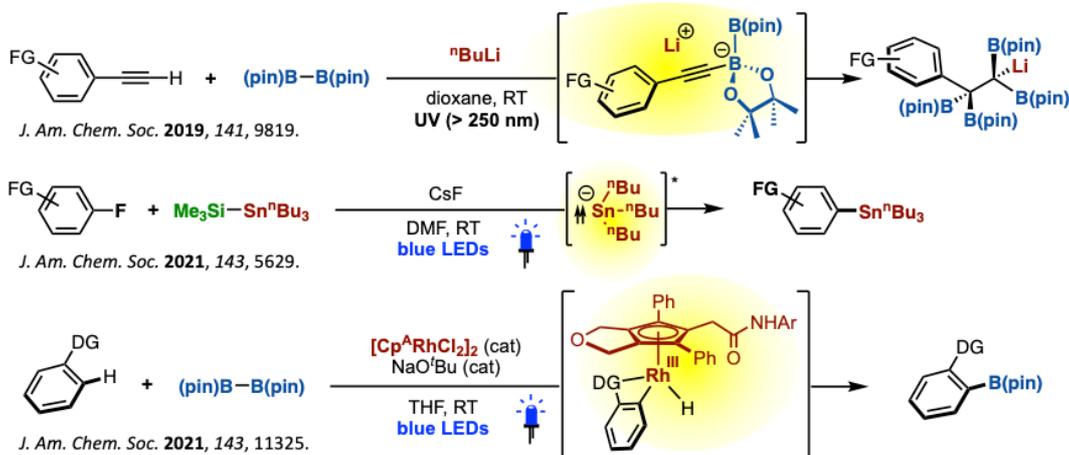
理論計算を用いた予測の結果、有機スズアニオンが青色光を吸収し、効率よく光励起できることが判明した。こうして生じる励起三重項状態は、2つの分子軌道に不対電子を一つずつ持つため、「スズジラジカル」と呼ぶことができ、高い1電子還元能を有することが期待された。スタニルシラン (Si-Sn) とフッ化物イオンの組合せから系中にて発生させたスズアニオン種を光励起することにより、通常の基底状態では困難な「アルキン・フルオロアレーンのスズ化反応」が進行することを見出した。

実験・理論計算の両面から、光励起によって生じる「スズジラジカル」がアニオン種やラジカル種とは全く異なる反応性・選択性を有することが示された。

(3) 有機ロジウム錯体の光励起: 「ベンゼン環 C-H 結合のホウ素化反応」⁷⁾

シクロペンタジエニル (Cp) ロジウム (Rh) 錯体は、配向基を有する芳香環の C-H 結合を選択的にメタル化し多様な官能基へと変換できる有用な触媒である⁸⁾が、ホウ素などの電気陽性元素の導入反応には用いられてこなかった。そこで、反応中間体であるアリールロジウム(III)を直接光励起させ、Lewis塩基性の高いアリールロジウム(II)アート錯体へと変換することができれば、Lewis酸性を有するジボロン (B-B) 試薬と強く相互作用でき、ホウ素化反応が促進されるのではないかと考えた。

触媒配位子 (Cp) や配向基を検討した結果、「塩基性配向基特異的な芳香環のオルト位 C-H ホウ素化反応」が可視光照射下でのみ選択的に進行することを見出した。



- 1) For a selected review: M. B. Ansell, O. Navarro, J. Spencer *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *336*, 54.
- 2) **Y. Nagashima**, R. Takita, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18730.
- 3) **Y. Nagashima**, K. Hirano, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8532.
- 4) **Y. Nagashima**, D. Yukimori, M. Uchiyama, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *27*, 8053.
- 5) D. Yukimori, **Y. Nagashima**, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9819.
- 6) K. Sakamoto, **Y. Nagashima**, K. Tanaka, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5629.
- 7) J. Tanaka, **Y. Nagashima**, A. J. Araujo Dias, K. Tanaka *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11325.
- 8) **Y. Nagashima**, S. Ishigaki, J. Tanaka, K. Tanaka *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13591.