

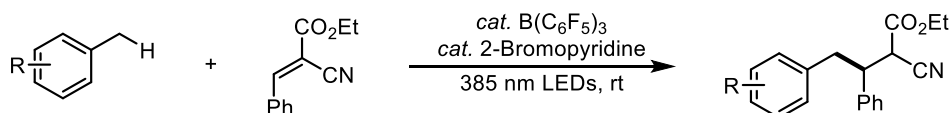
電子不足トリアリールボランの光励起一電子酸化触媒としての機能開拓

(名大院工・名大 WPI-ITbM) ○内田 裕貴・石川 稜・荒巻 吉孝・大井 貴史
Investigation of Electron-Deficient Triarylborane as a Photoexcited Single-Electron Oxidation Catalyst (*Graduate School of Engineering, Nagoya University; WPI-ITbM, Nagoya University*)
○Yuki Uchida, Ryo Ishikawa, Yoshitaka Aramaki, Takashi Ooi

Due to a vacant orbital that can accept electrons, Lewis acids have been utilized as catalysts to activate Lewis basic substrates by a two-electron transfer process. On the other hand, organic reactions based on the single-electron transfer in Lewis pairs have been very limited and only two examples of catalytic systems have been reported. Furthermore, catalytic function of photoexcited Lewis acid have been underexplored. We uncover that tris(pentafluorophenyl)borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) has a strong single-electron oxidation ability at its photoexcited state by measuring the photophysical and electrochemical properties, and the transient absorption spectroscopy revealed that $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ can oxidize arenes with high oxidation potential. Based on this finding, we demonstrate that electron-deficient triarylboranes act as single-electron photooxidation catalysts for Giese reaction in the presence of a catalytic amount of Brønsted base.

Keywords : Boron Compounds, Photocatalyst, Direct Benzylic C-H Bond Functionalization, Transient Absorption Spectroscopy

ルイス酸は空軌道に電子を受け入れることができ、この機能を用いた二電子移動型の触媒反応の例は枚挙に暇がない。一方で、ルイス酸・塩基間での一電子移動反応に立脚した有機合成反応は、最近になって我々の研究グループを含めて熱的な一電子移動^{1), 2)}、もしくは光励起電荷移動錯体の形成を鍵^{1), 3)}とする反応が数例報告されているが、その触媒的な利用は二例しかない^{1), 3)}。また、ルイス酸そのものの光励起状態における触媒機能についても、未だ研究が進んでいない。このような背景の下、我々はトリスペンタフルオロフェニルボラン ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) の光物性と酸化還元電位の測定により、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が励起状態において強力な一電子酸化能を有する可能性を見出し、実際にトルエン ($E_{\text{ox}} = 2.26 \text{ V vs SCE}$) のような高い酸化電位をもつ基質を光照射下で一電子酸化できることを過渡吸収により確認した。この発見を基に、ブレンステッド塩基触媒存在下、電子不足トリアリールボランを一電子光酸化触媒として用いた Giese 反応を開発した。



- 1) Y. Aramaki, N. Imaizumi, M. Hotta, J. Kumagai, T. Ooi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4305.
- 2) (a) Y. Soltani, A. Dasgupta, T. A. Gazis, D. M. C. Ould, E. Richards, B. Slater, K. Stefonova, V. Y. Vladimirov, L. C. Wilkins, D. Wilcox, R. L. Melen, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100016.
(b) S. Li, C. Hu, X. Cui, J. Zhang, L. L. Liu, L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26238.
- 3) W. Yuan, J. Huang, X. Xu, L. Wang, X.-Y. Tang, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7139.