

有機ホウ素光触媒による Cadogan 環化反応の開発

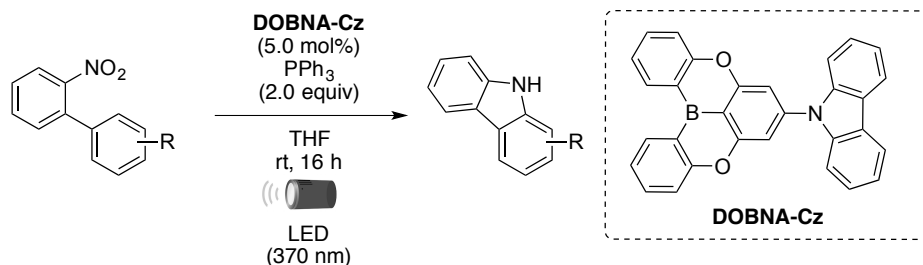
(関学大院理工) ○岡田 正樹・小田 晋・畠山 琢次

Organoboron-photocatalyzed Cadogan Cyclization (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Masaki Okada, Susumu Oda, Takuji Hatakeyama

Carbazoles are important class of compounds for light-emitting and organic semiconducting materials because of their excellent photophysical properties and high thermal stability. Although recent advances in direct functionalization enabled synthesis of various carbazoles, it requires precious transition metal catalysts. On the other hand, the metal-free approach involves reductive cyclization of aromatic nitro compounds using an organophosphorus reagent (Cadogan cyclization). However, this reaction requires high temperature (150–220 °C), which is not suitable for practical applications. More recently, photocatalyzed Cadogan cyclization reaction has been achieved under mild conditions, while the reaction conditions and substrate scope have room to improve. Herein, we have developed a highly active organoboron-photocatalyst, which enables Cadogan cyclization even at room temperature to provide a wide variety of carbazoles.

Keywords : Photoreaction; Photocatalyst; Organoboron; Cyclization; Carbazole

カルバゾール環は、優れた光学特性や高い熱安定性を示すため、発光材料や有機半導体材料などに用いられる重要な化合物群である。近年、直截的分子変換法の飛躍的な進歩により多様なカルバゾールの合成が可能となったが、高価な遷移金属触媒を必要とするため、経済性に課題が残る。これに対して、遷移金属を用いない合成法として、有機リン試薬を用いた芳香族ニトロ化合物の還元的環化反応 (Cadogan 環化反応) が注目されている。しかしながら、本反応は高い温度 (150–220 °C) を必要としており、実用性に乏しい¹⁾。ごく最近になって、光触媒により温和な条件下での Cadogan 環化反応が達成されたが、触媒活性が十分ではなく、反応条件や基質適用範囲に改善の余地がある²⁾。今回、優れた光触媒活性を有する有機ホウ素化合物 (**DOBNA-Cz**) を開発し、これを用いることで室温下での Cadogan 環化反応に成功した。これにより、多種多様なカルバゾール環合成が可能となった。



1) Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014.

2) (a) Qu, Z.; Chen, X.; Zhong, S.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5349. (b) Qu, Z.; Wang, P.; Chen, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2582.