

## ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

(東工大物質理工<sup>1</sup>・京大化研<sup>2</sup>) ○石井 良誠<sup>1</sup>・廣畑 智紀<sup>1</sup>・佐藤 宏亮<sup>1</sup>・大宮 寛久<sup>2</sup>・稲木 信介<sup>1</sup>

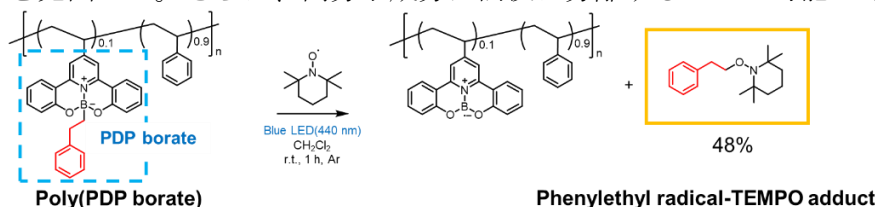
Generation of alkyl radicals by photo-excitation of boron complex-supported polymers and their applications (<sup>1</sup>*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, <sup>2</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Ryosei Ishii<sup>1</sup>, Tomoki Hirohata<sup>1</sup>, Kosuke Sato<sup>1</sup>, Hirohisa Ohmiya<sup>2</sup>, Shinsuke Inagi<sup>1</sup>

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) boron-ate complexes are readily excited by blue light irradiation to undergo carbon-boron bond cleavage, resulting in the generation of alkyl radicals. Although this method can easily generate alkyl radicals useful for organic synthesis under mild conditions, it has the disadvantages that purification after complex formation is complicated and that by-products having a PDP skeleton are generated after alkyl radical generation. In this study, we aimed to simplify the isolation and purification steps by designing polymer-supported PDP boron-ate complexes. When a polymer with PDP in the side chain was irradiated with 440 nm blue light in dichloromethane in the presence of the radical scavenger (TEMPO), a phenylethyl radical-TEMPO adduct was obtained with a yield of 48%. It was found that the synthesized polymer could act as an alkyl radical source. Furthermore, the polymer components could be easily separated after the reaction.

**Keywords :** Photo-responsive polymer, Boron complex, Generation of radicals, Photo excitation

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) ホウ素アート錯体は、可視光照射によって励起され、炭素-ホウ素結合の開裂を伴いアルキルラジカルを与える<sup>1)</sup>。本手法は、温和な条件下で有機合成に有用なアルキルラジカルを容易に生成できる反面、錯体形成後の精製が煩雑である点や、アルキルラジカル生成後に PDP 骨格を有する副生成物が生じるなどの課題を有する。本研究では、PDP ホウ素アート錯体を高分子化することによって工程ごとの単離精製操作の簡略化を目的とした。

側鎖に PDP ホウ素アート錯体を有する高分子 Poly(PDP borate)を合成し、ラジカル捕捉剤である TEMPO 存在下、ジクロロメタン中で 440 nm の可視光を照射したところ、48%収率でフェニルエチルラジカル-TEMPO 付加体が得られた。つまり、高分子に担持した PDP ホウ素錯体部位が、アルキルラジカル源として合成化学的に利用できることを見出した。さらに、高分子成分は簡便に分離することが可能であった。



1) (a) H. Ohmiya, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938–9943. (b) H. Ohmiya, *et al.*, *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 5865–5870.