

フルオランテンを組み込んだカゴ型ホウ素錯体の開発

(阪大院工) 小西 彬仁・○渡辺 久蘭・安田 誠

Synthesis of Cage-Shaped Borate Incorporating Fluoranthene. (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Akihito Konishi, ○Guran Watanabe, Makoto Yasuda

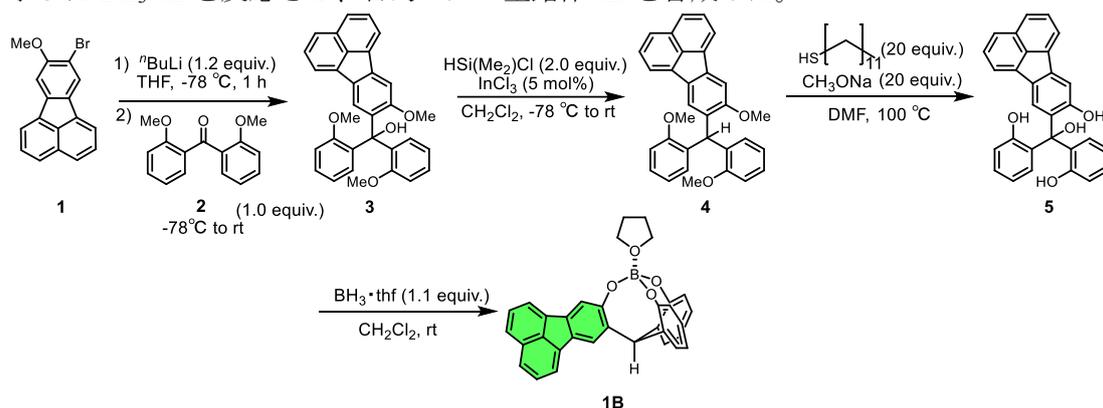
Cooperative catalytic systems consisting of photo irradiation and Lewis acids have been recently attracted. We have found that cage-shaped borates having benzofuran or pyrene skeleton improved their catalytic activity under UV light irradiations.^[1, 2] In this study, we report synthesis of the cage-shaped borate incorporating fluoranthene skeleton for activation by visible light.

Carbinol derivate **3** was synthesized from 8-bromo-9-methoxyfluoranthene **1** in a two-steps. The treatment of **3** with InCl_3 in the presence of $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ directly gave the reduced compound **4**.^[3] Then, under basic conditions, the desired ligand **5** was obtained after deprotection of compound **4** by 1-dodecanethiol.^[3] Finally, the treatment of ligand **5** with $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ readily generated the cage-shaped borates **1B**.

Keywords : Fluoranthene; Cage-shaped Borate; Lewis acid; Visible Light; π -Conjugation

近年、光照射とルイス酸との協働触媒系が注目されている。我々は、ベンゾフランやピレンの骨格を持つホウ素錯体が紫外光照射下でその触媒能が向上することを見出した^[1, 2]。しかし、紫外光は、強いエネルギーのため、基質の分解を招くことで反応を阻害することが多い。そこで可視光領域に広い吸収帯を持ち、励起状態での電子移動に優れることが知られるフルオランテンに着目した。本研究では、可視光での活性化を目指し、フルオランテンを骨格に組み込んだカゴ型ホウ素錯体を合成した。

8-ブロモ-9-メトキシフルオランテン **1** をリチオ化し、ベンゾフェノン誘導体 **2** との反応からカルビノール誘導体 **3** を合成した。 $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{Cl}$ 存在下で、触媒量の InCl_3 を用いて、化合物 **3** を還元しトリアリール体 **4** を得た^[3]。続いて、塩基性条件下で、化合物 **4** に対し1-ドデカンチオールを作用させ、脱メチル化を経て配位子 **5** を合成した^[3]。最後に、配位子 **3** に $\text{BH}_3 \cdot \text{thf}$ を反応させ、目的のカゴ型錯体 **1B** を合成した。



- 1) A. Konishi, R. Yasunaga, K. Chiba and M. Yasuda, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3348.
- 2) Y. Tsutsui, D. Tanaka, Y. Manabe, Y. Ikinaga, K. Yano, K. Fukase, A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202202284.
- 3) D. Tanaka, Y. Tsutsui, A. Konishi, K. Nakaoka, H. Nakajima, A. Baba, K. Chiba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15023.