

アンモニウムボロンアミデートの特性を活かした光反応

(慶大理工) ○小島 直・稲葉 雷蔵・前田 文平・大松 亨介

Photochemical Transformation by Using Ammonium Boronamidate

(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

○Nao Kojima, Raizo Inaba, Bumpei Maeda, Kohsuke Ohmatsu

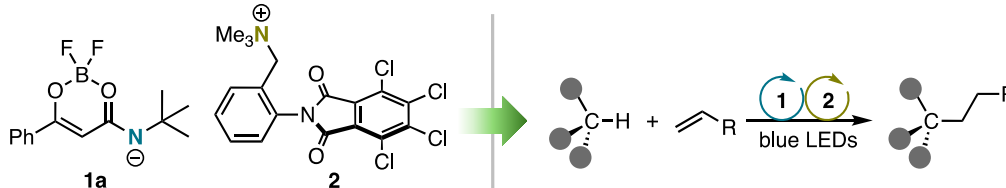
Excitation of the electron donor–acceptor (EDA) complex facilitates an intracomplex single electron transfer (SET) from electron donor to electron acceptor to generate the radical ion pair. EDA complex photochemistry is attracting increasing interest because of its ease of operation and the possibility of activating colorless substances using visible light, without exogenous photoredox catalysts.^{1,2} Within this emerging concept, catalytic radical reactions employing either the electron donor or acceptor as a catalyst have been developed. However, since the formation of EDA complexes often rely on weak interactions, such as π – π interactions, an excess of the donor or acceptor is typically required. In other words, strategies utilizing both the donor and acceptor as catalysts simultaneously face significant challenges.

Quite recently, we have developed a novel anionic molecular photocatalyst, boron amidate **1a**, based on a 1,3-dicarbonyl boron complex structure, which acts as both the electron acceptor and the precursor for HAT-active amidyl radical. It is anticipated that an EDA complex can be efficiently formed by leveraging not only the broad π -conjugation system of **1a** but also the electrostatic interactions with cations. To verify this hypothesis, we attempted a hybrid photocatalytic reaction using **1a** as an electron donor–HAT catalyst and phthalimide **2**, featuring a cationic site within its molecular structure, as the electron acceptor catalyst.

Keywords : Ionic molecule; Radical reaction; Single electron transfer; Hydrogen atom transfer

電子供与-受容錯体 (EDA) 錯体の光励起による一電子移動 (SET) は、光レドックス触媒非存在下で簡便にラジカルを生成させる手法であり、有機合成への応用が盛んに研究されている^{1,2)}。近年では、電子供与体と受容体のどちらかを触媒とするラジカル触媒反応の開発が進んでいるが、EDA 錯体の形成は多くの場合 π – π 相互作用等の弱い相互作用に基づいているため、十分な濃度の EDA 錯体を反応溶液中に存在させるには構成分子の一方を過剰量用いる必要がある。すなわち、供与体と受容体双方を触媒とする戦略は実現難度が高い。

一方、我々はごく最近、電子受容体および HAT 触媒前駆体となる新しいアニオン性有機分子光触媒として、1,3-ジカルボニルホウ素錯体を基本構造とするボロンアミデート **1a** を開発している。**1a** の広い π 共役系に加えて、カチオンとの間に働く静電相互作用を活用することで効果的に EDA 錯体が形成されると期待できる。この仮説を検証するべく、今回、**1a** を電子供与体–HAT 触媒、分子内にカチオン部位を有するフタルイミド **2** を電子受容体触媒とするハイブリッド光触媒反応を試みたので報告する。



1) T. Tasnim, M. J. Ayodele, S. P. Pitre, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10555–10563.

2) a) V. Quint, F. Morlet-Savary, J.-F. Lohier, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7436–7441. b) H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, H. Mitsunuma, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6566–6574. c) E. Le Saux, M. Zanini, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 1113–1118.