

配位飽和型ボレニウム塩を光触媒とするインドール *N*-アルキル化反応の開発

(北大院生命科学¹・北大触媒研²) ○藤岡 賢一郎¹・浦口 大輔²

Development of *N*-Alkylation of Indoles Using a Coordination-Saturated Borenium Salt as a Photocatalyst (¹*Graduate School of Life Science, Hokkaido University*, ²*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Kenichiro Fujioka,¹ Daisuke Uraguchi²

In contrast to metal-complex and organic-molecular catalysts, photocatalysts are regarded to be innocent in selectivity of bond-forming events of photoreaction. Therefore, molecular design of three-dimensional structure of photocatalysts have been remained to be a negligible topic. We hypothesized that three-dimensional organic fluorescent dyes could participate in the photocatalytic bond-formation and developed a coordination-saturated borenium salt inspired by the structure of boron-containing dyes. In evaluation of photocatalytic activity of the borenium salt, we found that the borenium salt is uniquely effective for a *N*-selective alkylation of indoles by vinyl ethers under visible light irradiation. Interestingly, the site selectivity of the reaction was influenced by the coordination ability of the anionic component of the borenium salt.

Keywords : Borenium salt; Organic dye; Photocatalyst; Indole; Alkylation

近年、光触媒を用いる有機分子変換が著しい進歩を見せている。一般に光触媒は、金属錯体や有機分子を触媒とする分子変換とは異なり、基質の活性化に必須である一方で結合形成段階に直接的に関わることはないと理解されている。このため、光触媒の構造修飾によって、光反応の立体・化学選択性等を制御することは困難であるとみなされている。本研究では、選択性制御能を備えた新たな光触媒の創製を念頭に、光活性なふたつの π 骨格を酸化還元不活性な典型元素カチオンで連結することで有機色素系光触媒に三次元的な構造を付与する戦略を立案した。具体的には、ホウ素系蛍光色素の分子構造を参考にジピリジルメタン骨格をスピロ型に配置した、配位飽和型ボレニウム塩 **1** を設計・合成した。また、ボレニウム塩 **1** が光触媒として機能する反応として、ビニルエーテルによる *N* 選択的なインドールのアルキル化反応を見出した。ここでは、求電子的反応におけるインドールの反応位置である 3 位炭素とは異なる位置選択性が発現したことに加え、ボレニウム塩 **1** のアニオンの配位性が高いほど生成物の *N* 選択性が高くなる傾向が見られた。

