

紫外光照射によるトリアゼニルアレーンの *ipso* 位ボリル化反応の開発と含ホウ素環状化合物合成への応用

(九大院薬¹・九大薬²・東京科学大 IIR 生材研³) ○江蔵 大和^{1,3}・安藤 心希²・車田 怜史¹・隅田 有人³・細谷 孝充³・丹羽 節^{1,3}

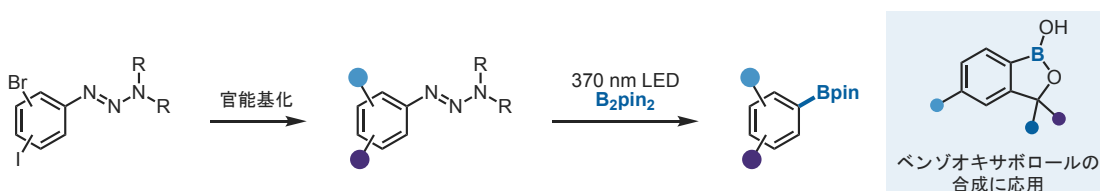
Ips-Borylation of triazenylarenes under UV irradiation and its application to the synthesis of cyclic boron compounds (¹*Grad. Sch. Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, ²*Sch. Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, ³*LBB, IIR, Science Tokyo*) ○Yamato Ezo,^{1,3} Motoki Ando,² Satoshi Kurumada,¹ Yuto Sumida,³ Takamitsu Hosoya,³ Takashi Niwa^{1,3}

Ultraviolet irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$) to a mixture of triazenylarenes and diboron ester afforded *ipso*-borylated aromatic compounds. This transition metal-free borylation reaction occurred under air and showed high functional group tolerance. Since this method does not utilize (pseudo)halogeno groups, which are commonly employed in conventional borylation methods, it is applicable for synthesizing organoboron compounds with various substituents by combining reliable cross-coupling chemistry. Indeed, we succeeded in synthesizing cyclic boron compounds by applying this method.

Keywords : Triazene; Borylation; Photoreaction; Boron compound

有機ホウ素化合物は有機合成における合成中間体として多用されるほか、近年はホウ素の反応性や可逆的な結合形成能を活かし、生命化学や材料科学などの様々な分野で利用されている¹。これらを受け、高度に官能基化された含ホウ素化合物の需要がますます高まっている。ハロゲン化アールを原料として用いるハロゲン-リチウム交換や宮浦・石山ホウ素化などは信頼性の高いホウ素化反応であるが、ホウ素原子導入に(擬)ハロゲノ基を用いるため、周辺の官能基化に信頼性の高いクロスカップリング反応を利用できない点が課題である。ハロゲノ基を必要としないホウ素化反応も知られているが、反応条件の過酷さや前駆体の不安定性、位置選択性などの問題があり、合成終盤でのホウ素化には適さない。

これに対して我々は、トリアゼニルアレーンとジボロンの混合物に紫外光を照射すると、トリアゼニル基がボリル基に置換されることを見いだした。本手法はホウ素化に際し遷移金属触媒や(擬)ハロゲノ基を用いないため、信頼性の高いクロスカップリング反応を組み合わせることで、多様な有機ホウ素化合物を合成できる。今回、この特性を含ホウ素環状分子であるベンゾオキサボロールの合成に応用した。



1) J. P. M. Antonio, R. Russo, C. P. Carvalho, P. M. S. D. Cal, P. M. P. Gois, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 3513.