

ジルコノセン触媒を用いた可視光駆動型 C–O 結合開裂反応【1】

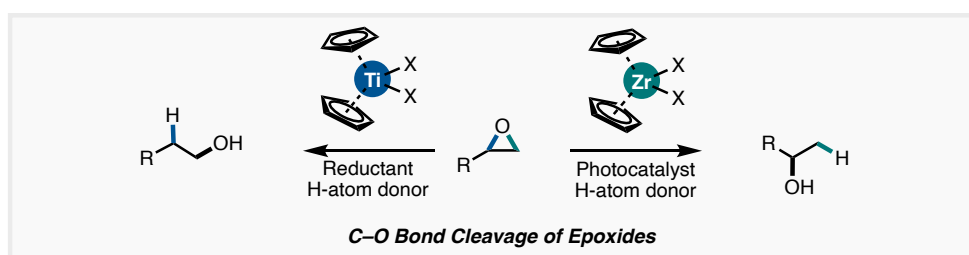
(早大院先進理工)○平尾 まりな・会田 和広・船橋 藍子・太田 英介・山口 潤一郎
Photoinduced C–O Bond Homolysis with Zirconocene Catalyst 【1】 (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Marina Hirao, Kazuhiro Aida, Aiko Funabashi, Eisuke Ota, Junichiro Yamaguchi

We have developed photoinduced C–O bond homolysis of epoxides with zirconocene catalyst. This reaction afforded more substituted alcohols via less substituted carbon radical intermediate unlike in the case of the traditional reaction with titanocene catalyst. Mono-, di-, tri-substituted epoxides can be applied to the reaction. A broad range of functional groups were well tolerated, which highlights the mild nature of the reaction conditions.

Keywords : Zirconocene; Photoredox Catalyst; Epoxides; Radical; Thiourea

C–O 結合均等開裂は、通常は求電子剤としてはたらくエーテル類を、求核剤として利用できる数少ない反応形式である。その代表的な例として、チタノセンジクロリドによるエポキシドの還元的開環反応が知られる¹⁾。チタノセンの使用量を低減するため、還元剤が利用されるが、近年は可視光レドックス触媒を併用し、化学量論量の還元剤の不要な協働触媒系が報告されている²⁾。しかし、いずれの場合も均等開裂はより置換数の多い炭素上で進行する。

今回、我々はジルコノセンがエポキシドの C–O 結合均等開裂に利用できることを初めて明らかにした。可視光レドックス触媒およびジルコノセン触媒存在下、非対称エポキシドに対し青色 LED を照射することで、対応するアルコールが得られる。本反応は従来のチタノセンを用いた開環反応とは異なり、より置換数の少ない炭素上で C–O 結合が開裂する。本反応は温和な条件で進行し、エーテルやシアノ基、エステル、さらにハロゲンを含むエポキシドにも適用可能である。



- 1) (a) Nugent, W. A.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561–8562. (b) Gansäuer, A.; Bluhm, H.; Pierobon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849–12859.
- 2) (a) Zhang, Z.; Richrath, R. B.; Gansäuer, A. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3208–3212. (b) Lin, S.; Chen, Y.; Li, F.; Shi, C.; Shi, L. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 839–844. (c) Parasram, M.; Shields, B. J.; Ahmad, O.; Knauber, T.; Doyle, A. G. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5821–5827.