

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【2】

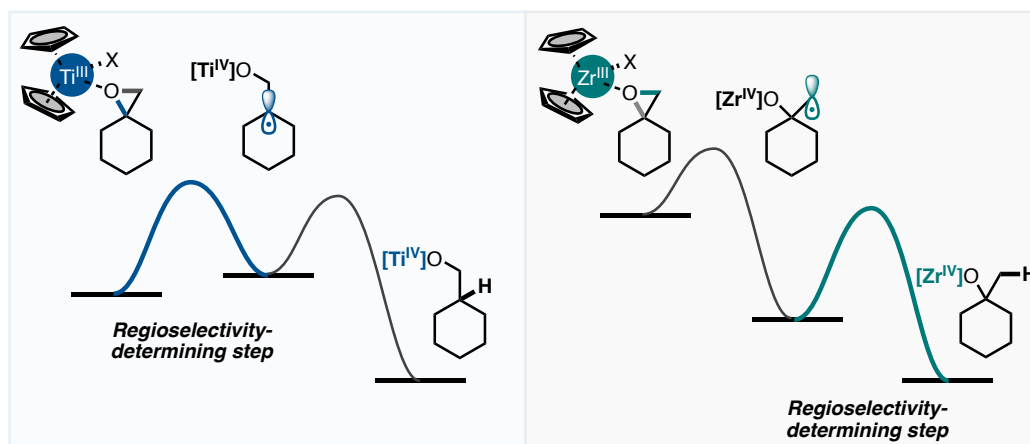
(早大院先進理工) ○会田 和広・平尾 まりな・船橋 藍子・太田 英介・山口 潤一郎
Photoinduced C–O Bond Homolysis with Zirconocene Catalyst 【2】 (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Kazuhiro Aida, Marina Hirao, Aiko Funabashi, Eisuke Ota, Junichiro Yamaguchi

We have developed a photoinduced ring-opening reaction of epoxides with zirconocene catalyst. This reaction proceeded under mild conditions where structurally complex natural products were tolerated. The regioselectivity of ring-opening is reverse to that with titanocene catalyst. We investigated the observed regioselectivity of this reaction using computational approach. The results suggested the regioselectivity-determining step is changed to hydrogen atom transfer in our catalysis, which is different from the traditional reaction with titanocene.

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

チタノセンを用いたエポキシドの開環反応は温和な条件で進行し、天然物合成にも広く用いられる¹⁾。開環により生じる炭素ラジカルを利用して、種々の官能基が導入できるが、いずれの場合もより級数の低いアルコールを与える²⁾。

前演者が報告したように、我々はジルコノセン触媒と可視光レドックス触媒の協働触媒系を利用したエポキシドの開環反応を見いだした。温和な条件で進行し、天然物を含む複雑な骨格を有する基質にも適用できる。本触媒系では、従来のチタノセンを用いた反応と逆の位置選択性で C–O 結合が開裂する。量子化学計算の結果、位置選択性の決定段階は、ジルコノセンとチタノセンで異なることが示唆された。本講演では、さらにラジカルクロック実験や電気化学測定の結果について述べる。



- 1) Morcillo, S. P.; Miguel, D.; Campaña, A. G.; Cienfuegos, L. Á.; Justica, J.; Cuerva, J. M. *Org. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 15–33.
- 2) Martínez, A. R.; Morales, L. P.; Ojeda, E. D.; Rodríguez, M. C.; Rodríguez-García, I. *J. Org. Chem.* **2020**, ASAP. (DOI: 10.1021/acs.joc.0c01233).