

有機光酸化還元触媒によるアルケンのラジカルリレー型二官能基化反応

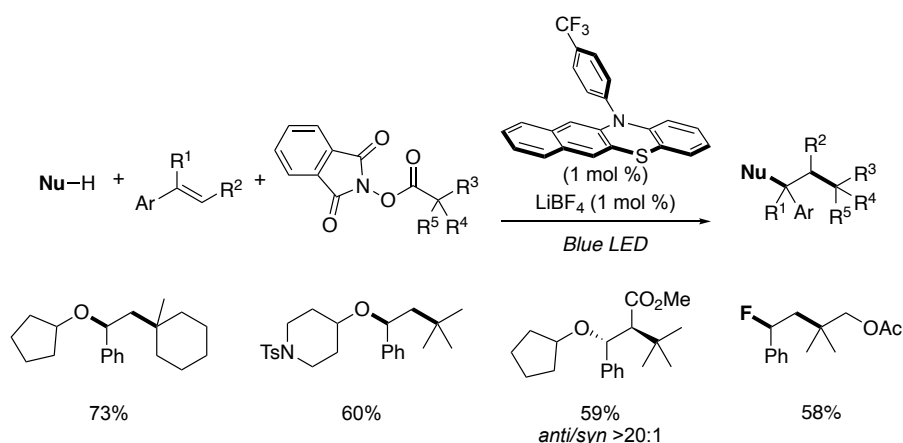
(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○渋谷 将太郎¹・長尾 一哲¹・大宮 寛久^{1,2}
 Organophotoredox-Catalyzed Radical-Relay Difunctionalization of Alkenes (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*, ²*JST PRESTO*) ○Shotaro Shibutani,¹ Kazunori Nagao,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

Organophotoredox-catalyzed radical relay enables the intermolecular vicinal difunctionalization of vinylarenes, using aliphatic carboxylic acid-derived redox active esters and a broad range of heteroatom nucleophiles.

Keywords : Organophotoredox Catalyst; Radical; Alkene; Difunctionalization

アルケンにアルキル基とヘテロ原子を導入する二官能基化反応は、複雑な炭素骨格を一挙に構築することができるため、医薬品や天然物合成への応用が期待できる。しかし、これまでに開発された手法は、高価な遷移金属触媒や過剰量のヘテロ原子求核剤を必要とし、利用できるアルキル源が限られていた。

今回我々は、可視光と有機硫黄光酸化還元触媒を用いることで、脂肪族カルボン酸誘導体とヘテロ原子求核剤によるアルケンの二官能基化反応を開発した。本反応は、1) 遷移金属触媒や酸化還元剤を必要としないこと、2) ヘテロ原子求核剤の当量が低減できること、3) 安価かつ入手容易な脂肪族カルボン酸をアルキル源として利用できること、といった特徴を有している。具体的には、アルケンの炭素-炭素二重結合に対して第三級および第二級アルキル基と酸素、窒素およびハロゲンといった様々なヘテロ原子を位置選択的に導入することが可能であった。室温、中性条件下で反応が進行するため、幅広い基質一般性と官能基許容性を示した。本反応は、有機硫黄光酸化還元触媒から脂肪族カルボン酸誘導体への一電子移動¹⁾により形成されるアルキルラジカルを介したラジカルリレー機構で進行する。



1) S. Shibutani, T. Kodo, M. Takeda, K. Nagao, N. Tokunaga, Y. Sasaki, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1211.