

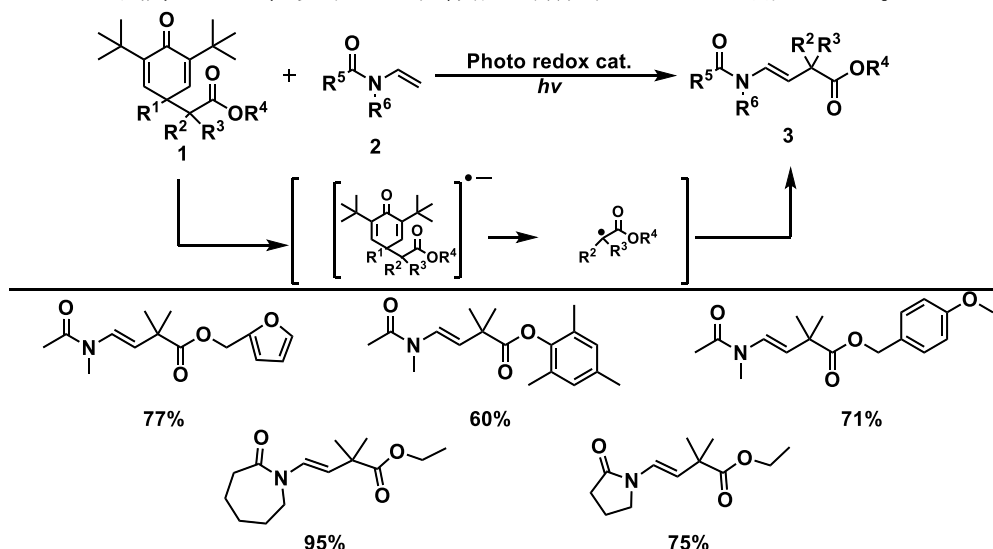
C-C 切断を伴うエナミドのラジカル的第三級アルキル化

(山大工¹・山大院創成²) ○奥 彩音¹・土屋 直輝²・西形 孝司²Radical tert-alkylation of enamide through C-C bond cleavage carbons (¹Faculty of Engineering, Yamaguchi University, ²Graduate School of Sciences and Technology, Yamaguchi University) ○Ayane Oku¹, Naoki Tuchiya², Takashi Nishikata²

There are many C-halogen cleavage reactions, whereas C-C cleavage reactions are rare. This could be attributed to high bonding energy. We, recently, reported that the reaction of BHT and alpha-bromocarbonyls in the presence of Cu catalyst to give the corresponding dearomative product. This dearomative product was found to react with enamide under photo irradiation in the presence of photoredox catalyst through the C-C bond cleavage, in which alkyl radical is generated.

Keywords : C-C cleavage, photoredox, radical, alkylation

炭素—炭素結合形成反応は、有機ハロゲン化物を炭素源とする、すなわち、炭素—ハロゲン結合を変換する報告例が多い。一方で、同様の反応を、炭素—炭素結合の切断が可能な基質を用いる例は極めて少ない^[1]。これは炭素—炭素結合エネルギーが高いことに起因する。そこで、炭素—炭素結合の開裂が可能な触媒系を用いて目的とする有機反応を開発することができれば、ハロゲンなどの活性部位を有しない有機物を基質として用いることが可能である。これは、有機合成に基質活性化のためのハロゲン化プロセスを省くことができる可能性を示唆している。そこで、我々は BHT のアルキル付加体(1)に着目した。研究の結果、この化合物を青色 LED 照射下光有機触媒存在下で反応を行うと、目的とする C-C 結合の開裂を伴ってアルキルラジカルが生成し、これが種々のエナミドと効率的に反応することを見出した (式 1)。基質許容性はおおむね良好であり、以下に示す骨格を合成することが可能である。



[1](a) Xiao-Ye, Y.; Jia-Rong, C.; Wen-Jing, X. 10.1021/acs.chemrev.0c00030

(b) Paramasivam, S.; Zikun, W.; Giuseppe, Z.; Xihe, B. Chem. Soc. Rev., 2019, 48, 2615-2656