

低原子価チタンを用いたアルコール・エーテルの C-O 結合ホモリシス

(金沢大院自然) ○菅 拓也・高田 琉星・高橋 勇気・三木 稚夏・宇梶 裕

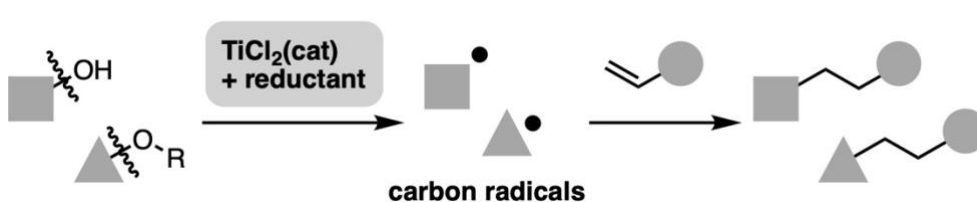
Low-Valent Titanium-Mediated Homolysis of Alcohol and Ether C-O Bonds (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Takuya Suga, Ryusei Takada, Yuuki Takahashi, Chinatsu Miki, Yutaka Ukaji

Carbon-oxygen (C-O) bonds are thermodynamically stable covalent bonds, whereas their polarized nature allows us to utilize them as carbocation equivalents. However, their tolerance against homolytic cleavage has hampered the use of alcohols and ethers in the radical chemistry. To tackle this challenge, we developed several low-valent titanium reagents capable of homolytically cleaving C-O bonds. In particular, the $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ -based low-valent titanium reagent (cat = catecholate) cleaved non-activated C-O bonds of tertiary, secondary and primary alcohols. Furthermore, it also activated ether C-O bonds with the assistance of appropriate chelation. These phenomena were successfully utilized to alkene insertion reactions. $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ was easily accessible from very cheap bulk chemicals: TiCl_4 and catechol.

Keywords : Radicals; Titanium; Alcohols; Ethers

C-O 結合は熱力学的に安定な共有結合であるが、その分極した性質から、合成化学的にはカルボカチオンの等価体とみなされる。一方、一般的な C-O 結合はホモリシスに対してはほとんど不活性と言ってよく、アルコールやエーテルの C-O 結合を炭素ラジカルの等価体として直接利用することは容易ではない。

我々は、これらの不活性 C-O 結合のホモリシスを惹起する低原子価チタン反応剤の開発を行った。その結果、 $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ (cat = catecholate) から発生させた反応剤が不活性な第三級、二級そして一級のアルコールの C-O 結合をホモリティックに切断する性質を示すことを見出した¹⁾。さらに、キレーション効果を利用することにより、この反応剤はエーテル結合すらも切断した。これらの現象は、アルケン挿入反応に利用可能であった。 $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ は、非常に安価なバルクケミカルである四塩化チタンとカテコールから容易に合成できる。



1) T. Suga, Y. Takahashi, C. Miki, Y. Ukaji, *Angew. Chem. Ind. Ed.* **2022**, *61*, e202112533.