

ベンジル位不活性 C(sp³)-H 結合への電気化学的アルコキシル化反応の開発

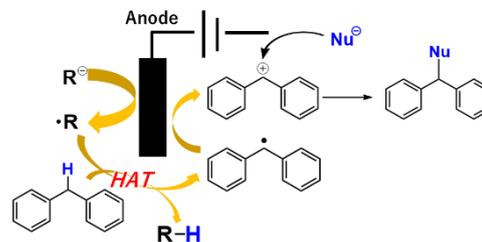
(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○森井 佑真¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹
 Development of Electrochemical Alkoxylation of Unactivated Benzylic C(sp³)-H Bonds
 (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST PRESTO) ○Yuma Morii,¹ Yutaka
 Saga,¹ Mio Kondo,^{1,2} Shigeyuki Masaoka¹

C(sp³)-H bond functionalization has been widely studied as a useful molecular conversion method that allows direct, one-step construction of complex molecular skeletons. Recently, photochemical methods that combine photocatalysis with hydrogen atom transfer (HAT) catalysis to generate active radical species for the cleavage of inactive C(sp³)-H bonds have been intensively investigated. In this work, we achieved the functionalization reactions of inactive benzylic C(sp³)-H bonds by developing a new electrochemical method using HAT.

Keywords : C(sp³)-H Functionalization; Electrochemical Synthesis; Hydrogen Atom Transfer

不活性 C(sp³)-H 結合官能基化反応は、あらゆる有機分子に汎用的に存在しかつ安定な C(sp³)-H 結合から、複雑な分子骨格を一挙に構築できる非常に有用な変換手法である。村井らの Ru 触媒を用いた不活性 C(sp²)-H 結合官能基化反応の先駆的報告例¹⁾を端緒として、遷移金属触媒を用いた触媒手法がこれまで精力的に開発されてきた。近年では、室温・可視光照射の穏和な条件下で 1 電子レドックス機能を発現する光触媒と、不活性 C(sp³)-H 結合開裂能を有する Hydrogen Atom Transfer (HAT) 触媒の活性化機構を協働させる協奏触媒概念により、ラジカル種を根幹とする新たな反応性・反応形式が開拓されている²⁾。その中で、O, N, S などのヘテロ原子中心ラジカル HAT 触媒を利用した報告例は数多く存在するものの、C 中心ラジカル HAT 触媒を用いた不活性 C(sp³)-H 結合官能基化反応の報告例は限られている。加えてほぼ全ての報告例は分子内 1,5-(1,6-)HAT 過程を経ており³⁾、分子間反応の報告例は稀少である⁴⁾。

本研究では、1 電子移動過程を精密に制御可能である電気化学的手法⁵⁾と有機触媒を組み合わせた新規触媒方法論による不活性 C(sp³)-H 結合官能基化反応の開発を志向した。すなわち、電気化学的手法による有機触媒種からの HAT ラジカル種の生成及びそれを用いた不活性 C(sp³)-H 結合の均等開裂、続く 1 電子酸化と求核剤の付加による C(sp³)-H 結合官能基化を目的とした。発表では、反応開発の詳細について報告する。



- 1) S. Murai *et al*, *Nature*, **1993**, 366, 529. 2) M. Fagnoni *et al*, *Chem. Rev.*, **2022**, 122, 1875. 3) D. A. Nagib *et al*, *Synthesis*, **2018**, 50, 1569. 4) A. G. Doyle *et al*, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 6950. 5) P. S. Baran *et al*, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53, 72.