

有機光酸化還元/コバルト/ブレンステッド酸ハイブリッド触媒による脂肪族アルケンのヒドロアルコキシ化反応

(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○中川 雅就¹・松木 佑樹¹・長尾 一哲¹・大宮 寛久^{1,2}

Organophotoredox/Cobalt/Brønsted Acid Hybrid Catalysis Enabling Hydroalkoxylation of Aliphatic Alkenes (¹ Graduate School of Medical Sciences, Kanazawa University · ² JST PRESTO) ○Masanari Nakagawa, Yuki Matsuki,¹ Kazunori Nagao,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

We demonstrate hydroalkoxylation of unactivated alkenes using alcohols through a hybrid catalysis consisting of photoredox, cobalt and Brønsted acid catalysts under a visible light irradiation. A concise control of proton and electron by three catalysts offers a new approach to valuable dialkyl ethers from readily available alcohols and alkenes without strong acids and external reductants/oxidants.

Keywords : Organophotoredox catalyst, Cobalt catalyst, Hybrid catalysis

アルコールを用いた脂肪族アルケンのヒドロアルコキシ化反応は、安価な原料から合成価値の高いアルキルエーテルを構築する単純かつ原子効率に優れた手法の一つである。従来、脂肪族アルケンの活性化には、強力なブレンステッド酸やルイス酸を必要とするため、官能基許容性に問題があった。

今回我々は可視光照射下、有機光酸化還元触媒、コバルト触媒、ブレンステッド酸触媒のハイブリッド触媒システムによるアルコールを用いた脂肪族アルケンへのヒドロアルコキシ化反応を見出した。本ヒドロアルコキシ化反応は、1) 可視光励起した有機光酸化還元触媒からコバルト(II)触媒への一電子移動と続くプロトン化によるコバルト(III)ヒドリド種の形成、2) コバルト(III)ヒドリド種のアレンへの金属ヒドリド水素原子移動反応、3) 光酸化還元触媒由来のラジカルカチオンによるアルキルコバルト(III)種の一電子酸化、4) カルボカチオン等価体であるアルキルコバルト(IV)種とアルコール求核剤の置換反応、を経て進行する。電子およびプロトン移動の精密制御により、強酸や酸化剤/還元剤を必要としない温和な反応条件を実現した。様々な脂肪族アルコールと脂肪族アルケンの組み合わせにより、複雑かつ高度に官能基化されたジアルキルエーテルを合成することができる。

