

・ C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応

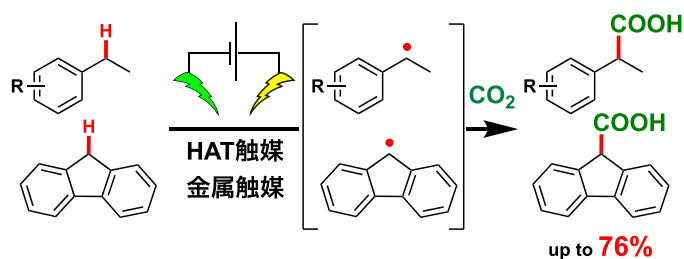
(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○小林利通¹・嵯峨裕¹・近藤美欧^{1,2}・正岡重行¹
 Electrochemical Insertion of CO₂ into C(sp³)-H Bonds (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST PRESTO) ○Toshimichi Kobayashi¹, Yutaka Saga¹, Mio Kondo^{1,2}, Shigeyuki Masaoka¹

The utilization of CO₂ as a C1 resource has become a very important issue. Especially, the transformations to incorporate CO₂ into organic skeletons by C-C bond forming reactions are highly attractive in terms of not only environmentally-friendship but synthetic efficiencies for directly accessing variety of carboxylic acids. Although CO₂ insertion reactions into fairly activated chemical bonds such as carbon-halogen bonds and C(sp²)-H/C(sp)-H bonds, have been widely studied, there have been only few examples to accomplish direct CO₂ insertion reactions into unactivated C(sp³)-H bonds, possibly due to the great energy barrier to cleave C(sp³)-H bonds. Herein, we achieve the first electrochemical CO₂ insertion reactions into unactivated benzylic C(sp³)-H bonds by developing new electrochemical methodology comprising of a HAT catalyst, a metal catalyst and CO₂ gas. The detailed studies will be given in the presentation.

Keywords : *Electrochemical Synthesis; CO₂ Insertion*

環境負荷の高い CO₂ を C1 資源として活用することは非常に重要な課題である。特に有機合成化学の分野において、有機分子骨格への CO₂ 挿入反応は、多種多様なカルボン酸誘導体を 1 段階で直接合成可能であり、ステップエコノミーや合成経路の短縮と言った観点からも非常に魅力的な反応である。現在までに、活性化された C-X 結合 (X=ハロゲン等)、C(sp)-H 結合および C(sp²)-H 結合への CO₂ 挿入反応は多くの報告例が存在する一方で、不活性な C(sp³)-H 結合 (ベンジル位、アリル位、アリアル位等) への CO₂ 挿入反応は最難関の化学変換であり、報告例は光化学的手法を用いた数例に留まっている^{1),2)}。光化学的手法に替わるアプローチとして、酸化還元過程がより容易に制御でき、かつ環境調和性の高い電気化学的手法が近年大きな注目を集めている³⁾。しかしながら、現在までに電気化学的に不活性な C(sp³)-H 結合への CO₂ 挿入反応を達成した報告例は皆無である。

我々は今回、水素原子移動 (HAT) 触媒、金属触媒を組み合わせた新たな電気化学的触媒系を開発し、不活性ベンジル位 C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応を世界で初めて達成したのでその詳細を報告する。



1) Ishida, N.; Masuda, Y.; Imamura, Y.; Yamazaki, K.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19611. 2) Meng, Q.-Y.; Schirmer, T. E.; Berger, A. L.; Donabauer, K.; König, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11393. 3) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.