

光駆動型基質酸化還元による異種ラジカル同時生成を活用した Csp³–Csp³ 結合形成反応の開発

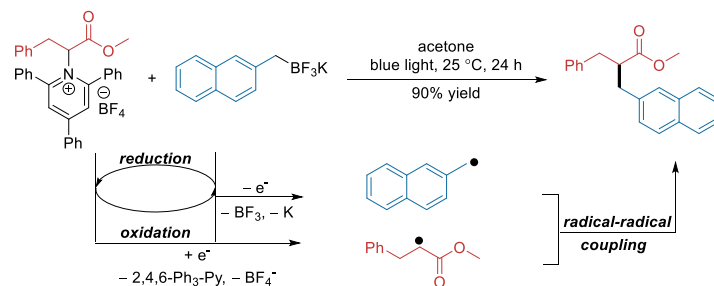
(関西学院大院理工) ○西野 荘大・稲村 健人・倉橋 拓也

Development of Csp³–Csp³ Bond Formation Reactions Utilizing Simultaneous Generation of Heterogeneous Radicals via Photo-Driven Intermolecular Redox Processes (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Sodai Nishino, Kento Inamura, Takuya Kurahashi

Recently, radical cross-coupling reactions have attracted attention as a method for sp³ carbon bond formation¹⁾. In general, however, selective bond formation through coupling between heterogeneous radicals generally requires the use of catalysts and the addition of oxidants or reductants to generate radicals²⁾. In this study, alkyl pyridinium salts and alkyl trifluoroborate salts were used as radical precursors and the desired radical cross-coupling reaction was achieved without the need for catalysts and oxidants/reductants by providing light energy. As part of the elucidation of various mechanistic studies, it was found that radicals are simultaneously generated via redox between the respective substrates in the reaction system.

Keywords : Redox Neutral Reaction; Photochemistry; Radical Cross-Coupling Reaction; C–C Bond Formation; Operando EPR

近年、sp³ 炭素結合形成の手法としてラジカルクロスカップリング反応が注目されている¹⁾。しかし一般的に異種ラジカル間の選択的なカップリングによる結合形成の実現には、触媒を反応場として用いて、なおかつ酸化剤・還元剤を加えてラジカルを生成させる必要があった²⁾。本研究では、還元的にラジカルを生成するラジカル前駆体としてアルキルピリジニウム塩、酸化的にラジカルを生成するラジカル前駆体としてアルキルトリフルオロボレート塩をそれぞれ用いた酸化還元調和型ラジカルクロスカップリング反応の開発を行なった。すなわち、光エネルギーを与えることで触媒や酸化剤・還元剤を必要とせずに基質間での酸化還元機構により、選択的にラジカルクロスカップリング反応が進行することを見出した。実際に種々の機構解明の一部として、反応系中で基質間酸化還元を介して、異種ラジカルが同時に生成していることを明らかにした。



1) L. Song, Q. Xiaotian, B. Ruopeng, L. Yu, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 3321–3327.

2) K. Ota, K. Nagao, H. Ohmiya, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4420–4425.