

## ベンジルトシレートを経とする溶媒特異的な光触媒的ラジカル付加反応の開発

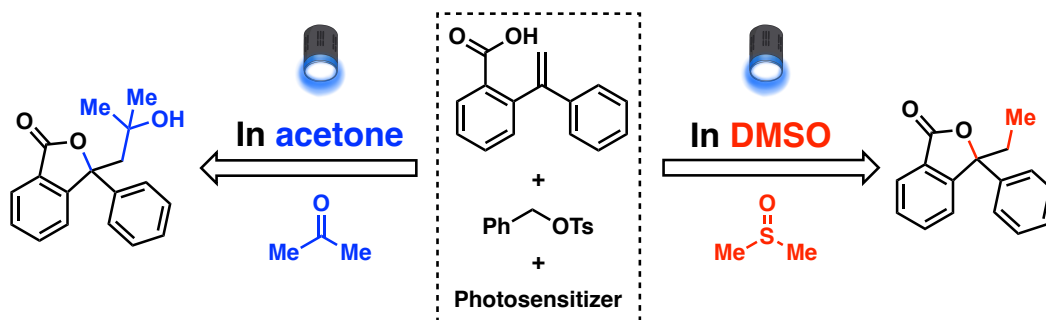
(名大院理<sup>1</sup>・名大 IRCCS<sup>2</sup>) ○佐野 光紀<sup>1</sup>・納戸 直木<sup>2</sup>・斎藤 進<sup>1,2</sup>

Development of Solvent-Specific Photocatalytic Radical Addition Reactions Enabled by Benzyl Tosylate (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University) ○Koki Sano,<sup>1</sup> Naoki Noto,<sup>2</sup> Susumu Saito,<sup>1,2</sup>

Since the *p*-toluenesulfonyl (tosyl) group provides as an excellent leaving group, alkyl tosylates are commonly used in nucleophilic substitution and cross-coupling reactions. In contrast to this conventional application, we have developed a novel method to utilize alkyl tosylates as triggers for radical generation in combination with photoredox catalysis. In the presence of benzyl tosylate and a photoredox catalyst with strong reducing capabilities, methyl or ketyl radicals were efficiently generated in DMSO or acetone, respectively. In this presentation, we will focus on discussing the difference in reactivity of alkyl tosylate, the substrate scope, and the mechanism of this reaction system.

**Keywords :** Photoredox catalysis; Alkyl tosylate; Styrene; Solvent-derived radicals

アルキルトシレートは一般的に、優れた脱離能を提供するトシル基を活用した反応に利用される。一方で私たちは、このアルキルトシレートにフォトレドックス触媒を作用させることで、さまざまな溶媒由来のラジカル種の発生が可能であることを見出した。具体的には、スチレン誘導体とベンジルトシレートの高い還元力を有する光増感剤存在下、DMSO 中で反応させると、メチルラジカルがスチレン誘導体に付加した生成物が得られた。また、溶媒としてアセトンを用いた場合には、対応するケチルラジカルがスチレン誘導体に付加した第三級アルコール生成物を得た。ベンジルトシレートや光増感剤が存在しない条件下、および光照射を行わない条件では反応は進行しておらず、ベンジルトシレートと光触媒作用の共存が本反応の鍵となっていることが明らかになった。本発表では、使用するアルキルトシレートによる反応性の差異やメカニズムに加えて、官能基評価キット<sup>1)</sup>を使用した官能基耐性の調査に関する議論を行う。



1) H. Morimoto and T. Ohshima et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 465–474.