

二分子系光レドックス反応により生成するアリールラジカルを利用した HAT 反応の開発

(福井大院工) ○宮本 陽平・吉見 泰治

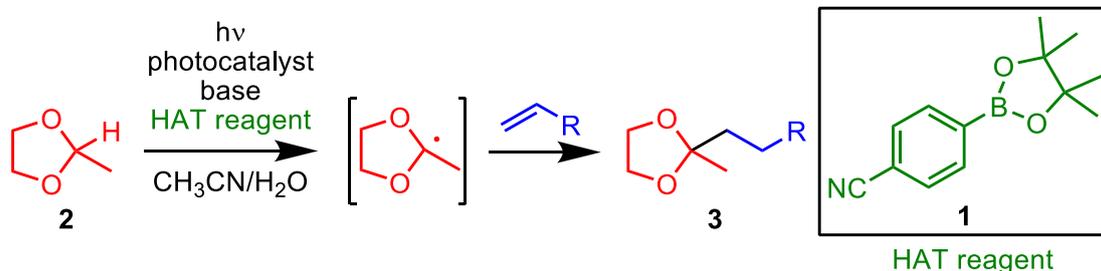
Development of HAT Reaction Using Aryl Radical Generated in Two-Molecule Photoredox System (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Yohei Miyamoto, Yasuharu Yoshimi

HAT (hydrogen atom transfer) reactions in photoredox catalysis allow the selective generation of alkyl radical under mild conditions. We have succeeded in the photoreaction of benzoic acid to produce carboxyl radicals, followed by decarboxylation to produce aryl radicals and their addition to electron-deficient alkenes. In this study, aryl radicals generated from arylboronic acid pinacol esters in two-molecule photoredox system were used as HAT reagents for various substrates. The addition of alkyl radicals generated by HAT reaction proceeded to furnish adduct **3** in 83% yield. The effect of substituents and equivalents of aryl radical precursors showed the reactivity of aryl radicals in HAT reactions.

Keywords : HAT Reaction; Two-Molecule Photoredox System; Aryl Radicals

光レドックス触媒を用いるラジカル反応では、基質からのラジカル種の選択的な生成を可能とし、加熱が不要であるため、副反応の抑制が期待できる。当研究室では、安息香酸の光反応によるカルボキシラジカルの生成、続く脱炭酸によるアリールラジカル生成と電子アクセプター性アルケンへの付加反応に成功している。¹⁾ また、カルボキシラジカルによる HAT 反応も報告している。²⁾ 本研究ではこの反応を応用し、アリールボロン酸ピナコールエステル **1** の脱ボロン化により生成するアリールラジカルを HAT 試薬として働かせ、様々な基質の水素引き抜きによるアルキルラジカル生成と、それに続くアルケンへの付加反応を検討した。

電子アクセプター性アリールラジカルでは電子豊富な第三級水素を有するアセタール **2** の水素を引き抜くことで、アルキルラジカルが生成する。このラジカルのアルケンへの付加反応が進行し、付加体 **3** が良い収率で得られた (83%)。また、HAT 反応を起こすアリールラジカルの置換基効果についても報告する。



1) S. Kubosaki, et. al. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 5362–5369.

2) M. Hirose, et. al. *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30, e202402285.