

C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応の開発

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○前地 友翔¹・小林 利通¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧²・正岡 重行¹

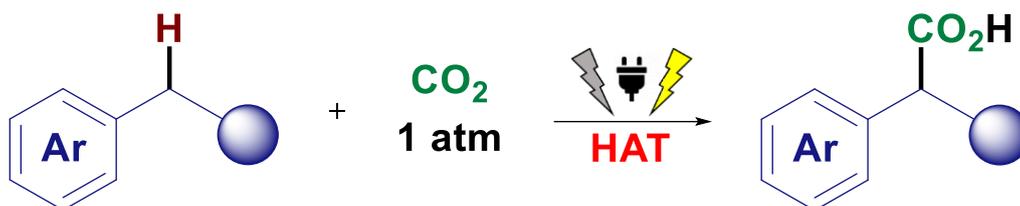
Electrochemical insertion of CO₂ into C(sp³)-H Bonds (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Yuto Maeji,¹ Toshimichi Kobayashi,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,² Shigeyuki Masaoka¹

CO₂ is an attractive C1 resource as it is abundant, inexpensive and non-toxic. Particularly, CO₂ insertion reactions into organic molecules are promising techniques that can provide various carboxylic acids in a single step. However, there have been only a few examples of direct CO₂ insertion into inert C(sp³)-H bonds, due to the high energy barrier to cleave C(sp³)-H bonds. Here, we achieve the first electrochemical CO₂ insertion into inert C(sp³)-H bonds. Our electrochemical system combined with Hydrogen Atom Transfer (HAT) reagents allows CO₂ insertion reaction under mild conditions (i.e., at room temperature, under 1 atm of CO₂).

Keywords : CO₂ insertion; Inert C-H bonds; HAT(Hydrogen Atom Transfer); Electrochemical synthesis

豊富に存在し、安全・安価で入手可能な CO₂ ガスは、石油などの化石資源に代わりうる C1 炭素源として非常に魅力的である。その C1 炭素源としての利活用の中でも、特に C-C 結合形成反応による有機分子への 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、環境負荷の高い CO₂ の削減や合成経路の短縮といった観点からも非常に魅力的な反応である。活性化された C-X 結合 (X=ハロゲン等)、C(sp²)-H 結合および C(sp³)-H 結合への CO₂ 挿入反応は多くの報告例¹が存在するが、不活性 C(sp³)-H 結合(ベンジル位、アリル位等)への CO₂ 挿入反応は最難関の化学変換であり、報告例は数例²に留まっている。

本研究では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に着目し³、有機分子 Hydrogen Atom Transfer(HAT)試薬を活用した、世界初のベンジル位 C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応を達成した。当日は、反応開発検討、基質一般性について詳細を発表する予定である。



- 1) (a) B. König *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13426.
 (b) J. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 5257.
 (c) B. König *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3198.
- 2) (a) Y. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6094.
 (b) B. König *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 11393.
 (c) D.-G. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 28350.
 (d) T. F. Jamison *et al.*, *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, 453.
 (e) Y. Kondo *et al.*, *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 4825.
- 3) P. S. Baran *et al.*, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 13230.