

## 光レドックス/Ni 協働触媒によるアルコールの $\beta$ 開裂に基づくアルキルラジカル形成を利用した $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ クロスカップリング反応

(東京科学大 IIR 生材研) ○高山晃大、細谷孝充、隅田有人

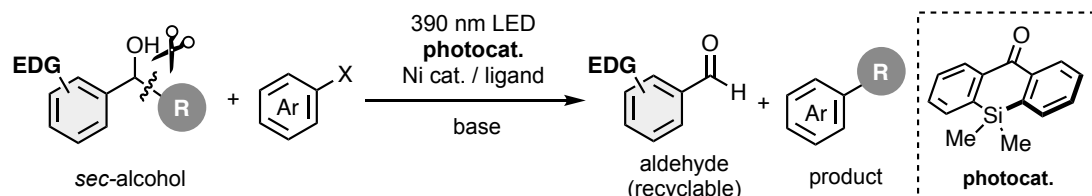
Photoredox/Ni cocatalyzed  $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$  cross-coupling triggered by alkyl radicals generated via  $\beta$ -scission of alcohols

(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo) ○Kodai Takayama, Takamitsu Hosoya, Yuto Sumida

The metallaphotoredox catalysis enables mild cross-coupling reactions using alkyl radicals. However, synthetic approaches involving C–C bond cleavage remain limited due to its high stability. Proton-coupled electron transfer (PCET) process provides a novel method for generating alkyl radicals from alcohols. We developed a cross-coupling reaction using secondary alcohols via a PCET process. A silicon-bridged benzophenone photoredox catalyst and a nickel catalyst facilitated efficient alkyl radical-mediated cross-coupling under mild conditions. Experimental results indicated base-free, unimolecular PCET-driven radical formation. We also discuss the reaction mechanism with insights from quantum chemical calculations and machine learning.

**Keywords :** photo-PCET, C–C bond cleavage, secondary alcohol, cross-coupling, machine learning

クロスカップリング反応は、有機合成化学における強力な方法論として広く用いられている。特に最近、光レドックス/金属協働触媒を用いることで穏和な条件下で進行するアルキルラジカルを用いたクロスカップリングが注目されている。しかし、炭素–炭素 (C–C) 結合の切断を伴う合成は、その高い安定性のため報告例が少なく、特に室温かつ中性条件での  $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$  結合切断は極めて限定的である。プロトン共役電子移動 (PCET) は、生体模倣型の電子移動プロセスであり、アルコールをアルキルラジカルへと変換する手法を提供する<sup>1</sup>。そこで本研究では、光 PCET 機構を利用した  $\alpha$  位に電子豊富な芳香環を持つ第 2 級アルコールを起点とするクロスカップリング反応の開発に取り組んだ。検討の結果、ケイ素架橋型ベンゾフェノン<sup>2</sup>を光触媒として、ニッケル触媒との協働作用により、穏和な条件下でのアルキルラジカル発生を介したクロスカップリングを達成した。本反応で副生するアルデヒドは、容易に分離・回収できる<sup>3</sup>。本発表では、塩基を用いない単分子 PCET 機構によるラジカル生成を示唆する実験結果と、量子化学計算と機械学習を用いた詳細な反応機構を議論する。



1) Rueping, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3532.

2) Sumida, Y., Ohmiya, H. *et al.*, *Chem. Sci.* **2025**, *in press* (DOI: 10.1039/D4SC07048H).

3) Brindle, C. S. *et al.*, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1394.