

26C-am02S

可視光レドックス/リン酸 HAT ハイブリッド触媒系による C-H シアノ化の開発
○若木 貴行¹, 生長 幸之助¹, 金井 求¹ (東大院薬)

【目的】炭素-水素 (C-H) 結合変換反応は、複雑化合物の短工程合成および環境調和型プロセスの実現に直結する考え方として、近年注目を集めている。特に光触媒/水素原子移動 (HAT) ハイブリッド触媒系を用いた $C(sp^3)$ -H 結合変換反応では、穏和な環境調和型エネルギー源である可視光照射下にそれが可能となる。しかし、既存の HAT 触媒構造では変換可能な C-H 結合が限られる点などに改善の余地があった。一方、DNA 鎖の光開裂過程では、高エネルギー光照射によって生じたリン酸ラジカルが $C(sp^3)$ -H 結合を切断して炭素ラジカルが生成し、最終的に DNA 切断が起こる機構が提唱されている。¹⁾我々はこの自然界における DNA 切断機構を参考に、可視光エネルギーで生成しうるリン酸ラジカル種を、強力な HAT 触媒として用いることができないかと考え検討を行った。

【方法・結果】光触媒存在下ピナフチルリン酸が HAT 触媒として機能し、トシルシアニドを加えることで穏和な条件下に $C(sp^3)$ -H シアノ化反応が進行することを見出した。本反応の基質適用範囲は広く、複雑な骨格を有する医薬品への直接的なシアノ基導入にも成功した。

1) Sevilla, M. D. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 5900.

