

研究成果概要

1. 研究課題

和文 光によるラジカルカチオン-ラジカルカップリング
英文 Photochemical radical cation-cation coupling

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 諸藤 達也	ローマ字表記 Tatsuya Morofuji
所属大学・機関名 学習院大学	英訳表記 Gakushuin University
研究科専攻名・部課名等 理学部	英訳表記 Faculty of Science
役職名 助教	英訳表記 Assistant professor

3.研究目的、成果、今後の見通し

① 研究目的

本研究の目的は、可視光レドックス触媒で芳香族化合物を酸化して発生させたラジカルカチオンと、別途発生させたラジカルを反応させる炭素-炭素結合形成反応を開発し、芳香族化合物に様々な炭素官能基を導入できる多様な分子変換を一挙に開発することである(図1)。

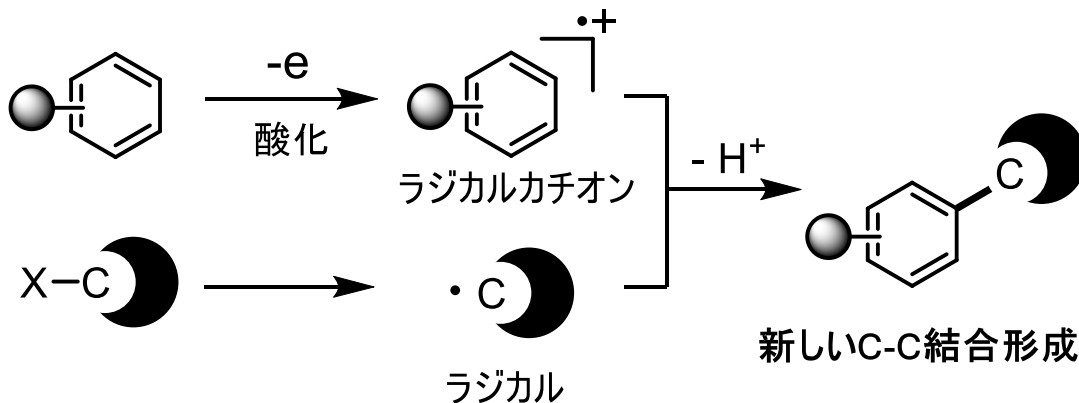
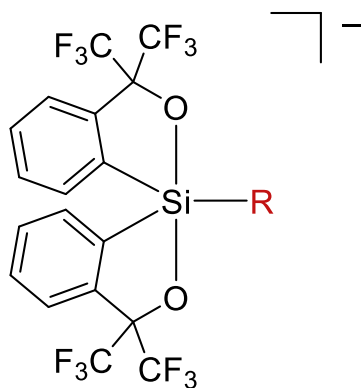


図1. 本研究が目指す分子変換

本研究期間前に、光触媒によるヒルクライム型の電子移動を利用した芳香族化合物のラジカルカチオンを発生させる手法を開発することができたので(*Org. Lett.* 2020, 22, 2822)、本研究期間においては、光触媒による新しいラジカル発生法の確立を試みた。

② 研究成果

ラジカルカチオンに対しラジカル種を反応させるには、ラジカルカチオンが発生するような条件に耐える程度の安定性を有するラジカル前駆体から、ラジカル種を発生させる手法を開発する必要がある。著者は炭素・酸素の二座配位子を有するアルキルシリカートに注目した(図2)。このアルキルシリカートは、水、空気や熱に安定であるため、これをラジカル源として用いることができれば、ラジカルカチオンと反応させられる可能性がある。また合成も容易であるため、汎用性の高い反応が実現すると期待できる。



- ・水、空気や熱に安定
- ・合成容易

図2. 炭素・酸素の二座配位子を有するアルキルシリカート

改良型福住光触媒を用い、炭素・酸素の二座配位子を有するアルキルシリカートと電子不足オレフィン存在下、光照射すると、アルキルラジカルが電子不足オレフィンに付加した生成物が得られた(図 3)。一級・二級・三級ラジカルいずれも発生することができ、汎用性の高いラジカル発生法であることが分かった。

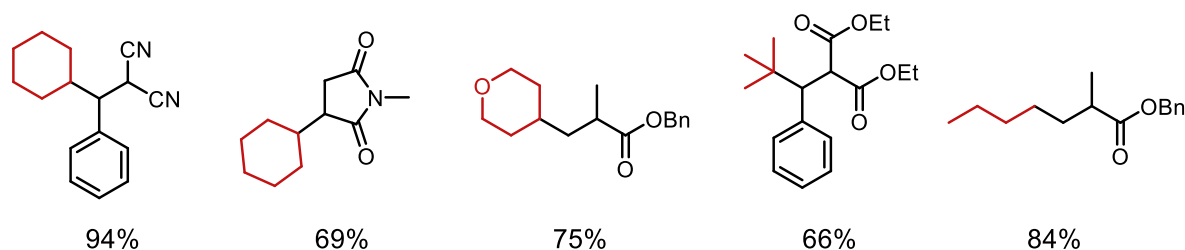
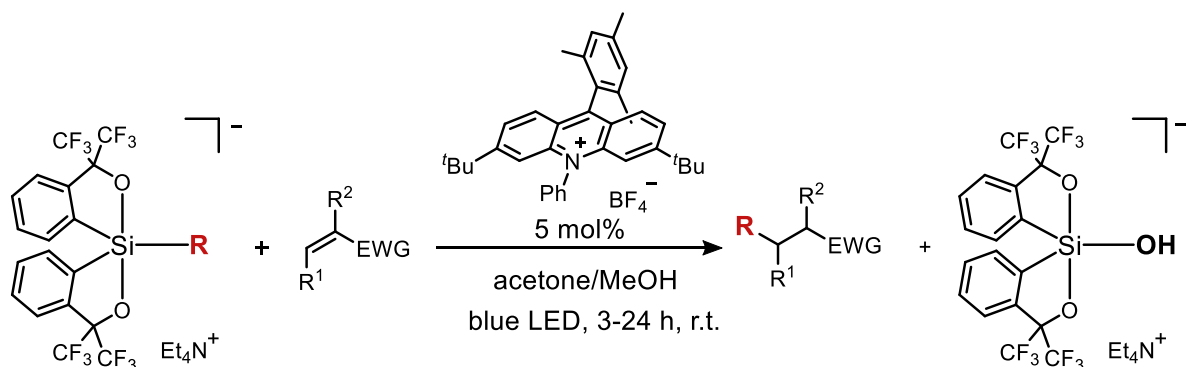


図 3. 炭素・酸素の二座配位子を有するアルキルシリカートを用いたラジカル発生法

また反応機構を計算化学により調査したところ、炭素ケイ素結合のシグマ結合の電子から直接電子が移動して、アルキルラジカルが発生していることが明らかとなった。

本研究成果は *Chemistry A European Journal* 誌に採録決定済みであり、cover feature されることも決定している。

今後の展望

助成期間前に確立した光触媒によるヒルクライム型の電子移動を利用した芳香族化合物のラジカルカチオンを発生させる手法と、今回の研究で開発したアルキルラジカル発生法を組み合わせ、ラジカルカチオンーラジカルカップリングを開発し、多様な分子変換を開発していく予定である。