

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	可視光酸化還元触媒によるラジカルアニオン発生を軸とする環状エーテル開裂反応		
研究テーマ (英文)	Cleavage of Cyclic Ethers via Radical Anion using Photoredox Catalysis		
研究期間	2019年～2022年	研究機関名 早稲田大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	太田 英介
		(カタカナ)	オオタ エイスケ
		(英文)	Eisuke Ota
	所属機関・職名	早稲田大学先進理工学部応用化学科・講師(任期付)	
共同研究者 * 2名をこえる場合は、【別紙追加用紙】(P3)に3人目以降を追記してください。	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
所属機関・職名			
概要 (600字～800字程度にまとめてください。)			
<p>可視光レドックス触媒反応は、可視光照射によって励起した光触媒の強力な酸化力・還元力を利用して、ラジカルを温和な条件で発生させることができる。一つの触媒が酸化剤および還元剤としてはたらく”redox-neutral”な触媒系が設計できる特徴から、この十数年間に数々の反応が開発されてきた。しかし、反応の起点となるラジカル生成に着目すると選択肢は多くない。特に事前の官能基が不要かつ、Native Functional Groupのσ結合を対象とするものはC-H、N-H、O-H結合の切断が殆どであり、C-O結合など他の結合の切断は数例の報告に限られていた。</p> <p>本研究では、可視光レドックス触媒およびジルコノセンに着目して、環状エーテルのC-O結合開裂反応を開発した。種々の反応機構解明研究から、励起した光触媒がジルコノセンを一電子還元し、その後メソ開裂によりジルコノセン(III)を与えたと推測した。本触媒系では、エポキシドのC-O結合開裂を達成したが、開環の位置選択性はチタノセンとは真逆であった。すなわち、より級数の大きいアルコールを与えるように結合開裂が進行した。本反応には多様な官能基をもつ基質が利用でき、天然物を含む複雑な分子にも適用可能であった。ジルコノセンと可視光レドックス触媒の協働触媒系の発見は世界初であり、ジルコノセンがC-O結合の均等開裂に利用可能であることも初めて実証した。本反応の活性種として想定されるジルコニウム(III)を有機合成化学に応用した例は珍しく、今後新たな研究領域を開拓出来る可能性があると期待される。</p>			

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）						
雑誌	論文課題	Catalytic Reductive Ring Opening of Epoxides Enabled by Zirconocene and Photoredox Catalysis				
	著者名	Aida, K.; Hirao, M.; Funabashi, A.; Sugimura, N.; Ota, E.; Yamaguchi, J.	雑誌名	Chem		
	ページ	1762~1774	発行年	2 0 2 2	巻号	8
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

The ring opening of epoxides was achieved using photoredox and zirconocene cooperative catalysis. The C–O bond cleavage reaction would proceed with zirconocene (III) reduced by an excited photocatalyst to give more-substituted alcohols. The regioselectivity of the ring opening was opposite to the reactions with titanocene (III). The current protocol was successfully applied to substrates possessing a variety of functional groups as well as complex molecules, including natural product derivatives. This study demonstrated that zirconocene could be exploited for the C–O bond cleavage of cyclic ethers. The unique reactivity of zirconium(III), which has been scarcely used in synthetic organic chemistry, would facilitate revisiting the potential of zirconocene chemistry.