電子やイオン等の能動的制御と反応
2019 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書

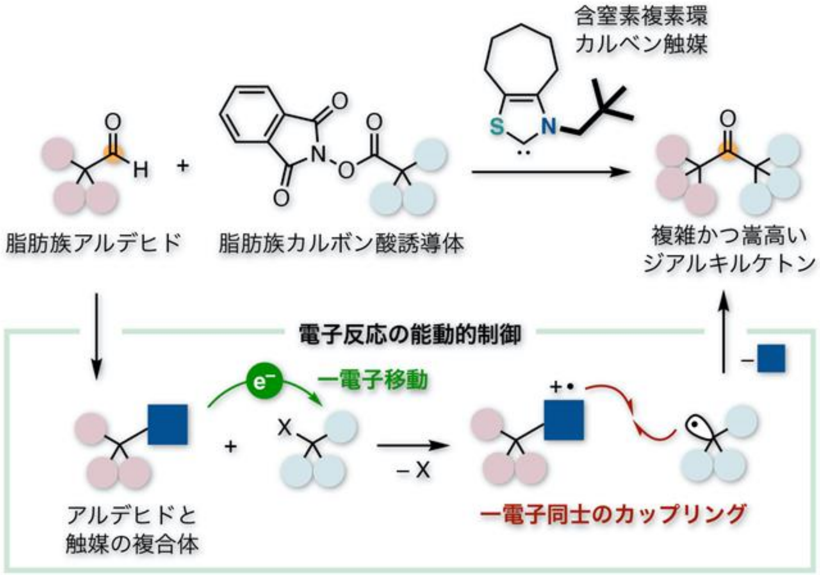
大宮 寛久

金沢大学 医薬保健研究域 薬学系
教授

電子制御型有機触媒の創製

§1. 研究成果の概要

研究者は、チアゾリウム型 N−ヘテロ環カルベン(NHC)触媒を独自に設計することで、脂肪族アルデヒドと脂肪族カルボン酸誘導体を用いたラジカル反応により、嵩高いジアルキルケトンを合成することに成功した。これまでの知見や化学量論量の NHC を用いた実験に基づき、チアゾリウム骨格の窒素上置換基の効果により、脂肪族アルデヒドのラジカル反応制御を実現できると推察した。そこで、様々な窒素上置換基を有するチアゾリウム型 NHC 触媒を設計合成した結果、窒素上ネオペンチル基置換型チアゾリウム型触媒が脂肪族アルデヒドの反応に有効であることがわかった。この独自の NHC 触媒を用いることで、これまで到達困難であった複雑かつ嵩高いジアルキルケトンを 35 種類以上合成できた。さらに、芳香族アルデヒドを用いたラジカル反応にも適用可能であり、普遍的な NHC 触媒を開発できたといえる。



【代表的な原著論文情報】

1) “Generation of Alkyl Radical through Direct Excitation of Boracene-Based Alkylborate” *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142,* 9938-9943.

2) “Direct Synthesis of Dialkyl Ketones from Aliphatic Aldehydes through Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis” *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8524-8529.

3) “Organophotoredox-Catalyzed Decarboxylative C(sp3)-O Bond Formation” *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142,* 1211-1216.

4) “Organophotoredox-Catalyzed Three-Component Coupling of Heteroatom Nucleophiles, Alkenes, and Aliphatic Redox Active Esters” *Org. Lett.* **2021**, 23, 5, 1798-1803.