慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	赤色光を用いたラジカル的炭素骨格形成法の開発
Sub Title	Construction of carbon-carbon bond by using red light-mediated radical reaction
Author	小椋, 章弘(Ogura, Akihiro)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2018
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2018.)
JaLC DOI	
Abstract	基質として第二級アルコール由来のキサンテートを用い、クロロフィル存在下赤色LEDからの光による活性化により酸素-炭素結合の開裂を行い、炭素ラジカルを生じさせた。当初、これに対してアリルトリブチルスズなどのアリル化剤を作用させることで、Keckラジカルアリル化による炭素-炭素結合の生成を試みていた。しかし反応温度や溶媒、濃度、種々の基質やアリル化剤について網羅的に検討したにもかかわらず目的の反応は全く進行しなかった。そこで目的の反応をGiese反応による炭素-炭素結合の生成へと切り替え、アクリル酸メチルとトリストリメチルシリルシランを共存させた系で、同様の光活性化を行った。すると低収率ではあるものの、3炭素ユニットの導入された目的の化合物を得ることに成功した。現在も引き続き、収率向上と基質適用範囲の検討を行っている。 本課題に関連して、赤色光を用いた反応開発について第113回有機合成化学シンポジウム（名古屋）、およびEuCHeMS Conference on Organic Free Radicals 2018（マルセイユ）にてそれぞれポスター発表を行った。 In the presence of chlorophyll as photocatalyst, a xanthate derived from a secondary alcohol was irradiated with red light. Carbon radical thus generated was treated with allylating reagents such as allyltributyltin, in order to make a new carbon-carbon bond. Despite thorough condition screening including reaction temperature, solvent, dilution or substrates, the desired reaction did not proceed at all. Then, the target reaction mode was switched to conjugate addition. When the substrate was treated with methyl acrylate and tris(trimethylsilyl)silane under red light irradiation, the desired product with newly incorporated three carbon unit was successfully obtained, although in low yield. Substrate scope expansion and yield improvement are currently being undertaken. We presented our related study on red light-mediated reaction development in two academic conferences.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2018000005-20180233

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2018 年 10 月 4 日

2018 年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教（有期）	補助額	100 （C） 千円
	氏名	小椋 章弘	氏名 （英語）	Akihiro Ogura		

研究課題（日本語）

赤色光を用いたラジカル的炭素骨格形成法の開発

研究課題（英訳）

Construction of carbon–carbon bond by using red light–mediated radical reaction

１．研究成果実績の概要

基質として第二級アルコール由来のキサンテートを用い、クロロフィル存在下赤色 LED からの光による活性化により酸素–炭素結合の開裂を行い、炭素ラジカルを生じさせた。当初、これに対してアリルトリブチルスズなどのアリル化剤を作用させることで、Keck ラジカルアリル化による炭素–炭素結合の生成を試みていた。しかし反応温度や溶媒、濃度、種々の基質やアリル化剤について網羅的に検討したにもかかわらず目的の反応は全く進行しなかった。そこで目的の反応を Giese 反応による炭素–炭素結合の生成へと切り替え、アクリル酸メチルとトリストリメチルシリルシランを共存させた系で、同様の光活性化を行った。すると低収率ではあるものの、3炭素ユニットの導入された目的の化合物を得ることに成功した。現在も引き続き、収率向上と基質適用範囲の検討を行っている。
本課題に関連して、赤色光を用いた反応開発について第 113 回有機合成化学シンポジウム（名古屋）、および EuCHeMS Conference on Organic Free Radicals 2018（マルセイユ）にてそれぞれポスター発表を行った。

２．研究成果実績の概要（英訳）

In the presence of chlorophyll as photocatalyst, a xanthate derived from a secondary alcohol was irradiated with red light. Carbon radical thus generated was treated with allylating reagents such as allyltributyltin, in order to make a new carbon–carbon bond. Despite thorough condition screening including reaction temperature, solvent, dilution or substrates, the desired reaction did not proceed at all. Then, the target reaction mode was switched to conjugate addition. When the substrate was treated with methyl acrylate and tris(trimethylsilyl)silane under red light irradiation, the desired product with newly incorporated three carbon unit was successfully obtained, although in low yield. Substrate scope expansion and yield improvement are currently being undertaken.
We presented our related study on red light–mediated reaction development in two academic conferences.

３．本研究課題に関する発表

発表者氏名 （著者・講演者）	発表課題名 （著書名・演題）	発表学術誌名 （著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月 （著書発行年月・講演年月）
小椋章弘・一居直毅・高尾賢一	赤色 LED を用いた Barton–McCombie 反応の開発	第 113 回有機合成シンポジウム	2018 年 6 月
Akihiro Ogura, Naoki Ichii, Ken–ichi Takao	Red light–mediated Barton–McCombie reaction	EuCHeMS conference on Organic Free Radicals 2018	2018 年 6 月