

チオカルボニル化合物のラジカル共有結合触媒としての機能開拓

(名大院工¹・名大 ITbM²) ○川口 竜寛¹・中島 翼¹・大井 貴史^{1,2}

Thiocarbonyl Compounds for Radical Covalent Catalysis (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University)

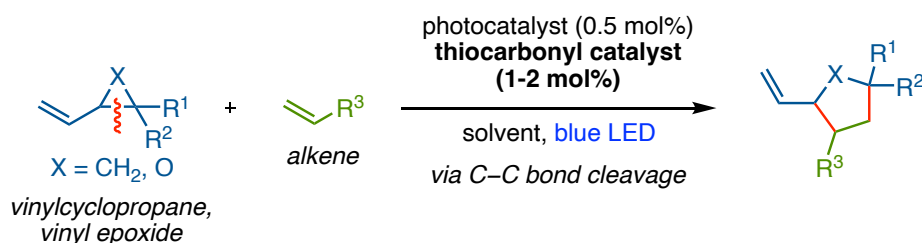
○Tatsuhiko Kawaguchi,¹ Tsubasa Nakashima,¹ Takashi Ooi^{1,2}

Thiocarbonyl compounds show unique reactivities based on the reversible bond formation with radical species, as seen in the RAFT polymerization, due to the weakness of C=S double bonds. On the other hand, there have been scarce examples of employing thiocarbonyl compounds as catalysts for radical reactions, and therefore exploration of novel catalyst structures and development of distinctive catalytic systems utilizing characteristic properties of thiocarbonyl groups is ever sought after. In this work, we pursued the possibility of exploiting electrophilic nature of thiocarbonyl radical cations for radical covalent catalysis, revealing that the rational structural modification leads to enhance their robustness and catalytic activity. In particular, we found that [3+2] radical cycloaddition of vinylcyclopropanes and vinyl epoxides with alkenes proceeded efficiently through the addition of thiocarbonyl radical cations and consecutive C-C bond cleavage by the combination with visible-light photoredox catalyst, providing highly substituted cyclopentane and tetrahydrofuran scaffolds.

Keywords : Radical covalent catalysis; Radical cation; Thiocarbonyl; Photoredox

チオカルボニル化合物は、C=S 二重結合の弱さのため、RAFT 重合などに見られるラジカル種との可逆的な結合形成に基づく特異な反応性を示す。一方で、チオカルボニル化合物をラジカル反応の触媒として利用した例は極めて限られており、さらなる触媒構造の探究や独自の性質を利用した触媒反応の開発が求められている。本研究では、チオカルボニル化合物の一電子酸化により発生させたラジカルカチオンの求電子的な性質とラジカル共有結合触媒¹⁾としての機能を追究し、適切な分子構造の賦与がラジカルカチオンの堅牢性と触媒活性の向上につながることを見出した。

具体的には、チオカルボニル触媒と光レドックス触媒を適切に組み合わせることで、ビニルシクロプロパンおよびビニルエポキシドのアルケンとの[3+2]ラジカル付加環化反応を進行させ、多置換シクロペンタンおよびテトラヒドロフランを高い効率で得ることに成功した。特に、ビニルエポキシドの C-C 結合の均等開裂を伴う触媒的な変換反応はこれまでに例がなく²⁾、本触媒システムの独自性を示す結果と言える。



1) Xiao, W.; Wu, J. *ChemCatChem*. **2023**, *15*, e202300541.

2) He, J.; Ling, J.; Chiu, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7783.