

酸非存在下におけるカルボカチオンの触媒的発生に基づいた結合形成反応

Bond Formation through Non-Acidic Catalytic Generation of Carbocation

京都大学化学研究所精密有機合成化学領域

長尾 一哲

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、以下の知見を得た。

- ① 有機光触媒とアルキルホウ素化合物を用いたアシルホスホニウムカチオン種のラジカルテレ置換反応の反応機構解析(論文採択済み、謝辞あり)

利用者は有機光触媒とアルキルホウ素化合物を用いたアシルホスホニウム種のラジカルテレ置換反応を見出している。**Gaussian** を用いてラジカル付加の活性化エネルギー、各中間体の還元電位および **pKa** を算出し、想定反応機構の妥当性を示した。本計算は 2023 年度から引き続き行って本年度論文が採択された。

- ② スクレオンド誘導体の分子内水素移動における位置選択性の解析(論文採択済み、謝辞あり)

利用者は、光酸化還元触媒と位置選択的に水素原子移動を行う配向基を用いることで、リボース環の 4 位選択的 **C(sp³)-H** アルキル化を見出している。本手法では、光酸化還元触媒による一電子移動を活用することで、リボース環の 3 または 5 位にある水酸基に導入したヨードメチルシリル基から α -シリルメチルラジカルを発生させて 1,5-水素原子移動を経て、4 位選択的に炭素ラジカルを生じる。**Gaussian** を用いて分子内水素原子移動の位置選択性の要因を明らかにした。

発表論文(謝辞あり)

Para-Selective C–H Alkylation of Aryl Chlorides through Organic Photoredox-Catalyzed Radical tele-Substitution, Oya, R.; Sato, H.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Chem* **2025**, *11*, 102446.

Photoredox-Catalyzed Site-Selective Intermolecular C(sp³)-H Alkylation of Tetrahydrofurfuryl Alcohol Derivatives. Abe, R.; Nagao, K.; Seki, T.; Hata, D.; Sasaki, Y.; Ohmiya, H., *Org. Lett.* **2025**, *27*, 795–801.