

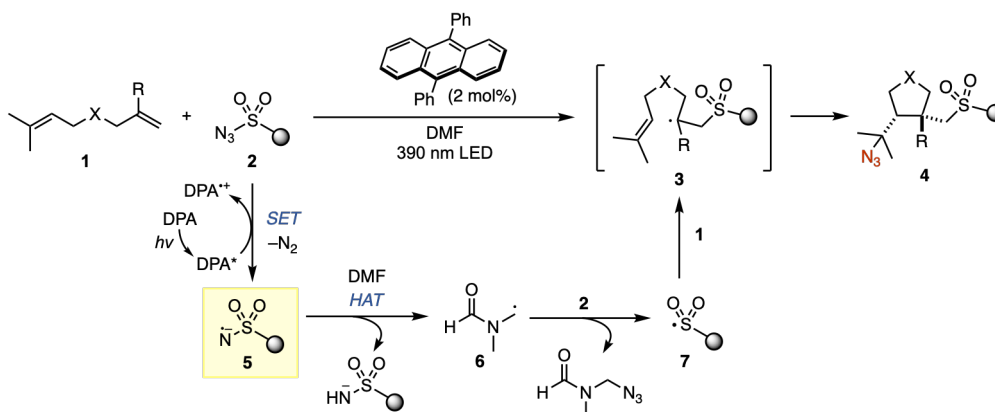
研究成果概要

有機アジドは、含窒素化合物の合成前駆体やクリックケミストリーの基質として、創薬化学・ケミカルバイオロジー・材料科学など幅広い分野で有用な化合物である。本研究では、光触媒とスルホニルアジドを利用して、ナイトレンラジカルアニオンと三重項ナイトレンという異なる活性種を経由する 2 つのアジド合成法を開発した。各研究において、反応機構の考察を目的に、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た DFT 計算を実施した。

1. アジドスルホニル化を伴う 1,6-ジエンの環化反応

1,6-ジエン **1** に対し、スルホニルアジド **2** と光触媒 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) の存在下、390 nm の LED 光を照射すると、アジド **4** が得られることを見出した (Scheme 1)。本反応の想定反応機構を以下に示す。まずスルホニルアジド **2** が DPA からの一電子移動 (SET) を受けて、ナイトレンラジカルアニオン **5** を生成する。続いて、溶媒である DMF からの水素原子移動 (HAT) により生じるラジカル **6** が、スルホニルアジド **2** と反応することで、スルホニルラジカル **7** が生成する。生成した **7** は、1,6-ジエン **1** へ付加した後、生じるアルキルラジカル **3** の分子内環化を経て、アジド **4** が生成すると考えられる。

一方で、スルホニルアジド **2** への SET により、アジドアニオンの脱離を伴って、スルホニルラジカル **7** が直接的に生成する可能性も考えられる。しかしこの反応経路は、ナイトレンラジカルアニオン **5** を生成する経路よりも、熱力学的にも速度論的にも不利であることが DFT 計算により示されたため、その可能性を排除した。



Scheme 1. Azidosulfonylative cyclization of 1,6-dienes.