

第11回 北陸銀行若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名	所属・職名		助成金額
菅 拓也	物質化学系 助教		850,000 円
研究課題名	アルコールを直接利用した新規炭素ラジカル発生法の開発		
研究の概要	<p>[研究開始当初の背景, 研究の目的, 研究の方法等について記入]</p> <p>脂肪族アルコールは最もありふれた化学種の一つであり、古来、酸化反応やハロゲン化反応などを経て様々な C-C 結合形成反応の足がかりとして利用されてきた。しかし、アルコールをそのまま使い、C-O 結合を直接切断して新たに C-C 結合を形成する手法は、古典的なカルボカチオン反応がほとんどである。本研究の目的は、あらゆる脂肪族アルコールの C-O 結合を切断（ホモリシス）し、高反応性活性種である炭素ラジカル C\cdot を発生させる汎用的手法を新たに開発すること、ならびに、その反応性を生かした C-C 結合形成反応を開発することである。我々は、「高い酸素親和性」と「一電子還元力」の2つを併せ持つ「低原子価チタン」に着目し、その性質を生かしたアルコールの直接的 C-O 結合ホモリシスに挑戦した。</p>		
研究の成果	<p>[成果の具体的内容、意義、重要性及び今後の展望等について記入]</p> <p>本研究は、「①深化：以前の研究でベンジルアルコールに限定されていた一般性を、より不活性な単純な脂肪族アルコールまで拡大する、②分化：炭素ラジカルの新規利用法を開拓する」の2つを柱として計画したものである。いずれについても文献発表に足る成果を得ることができ、特に①については画期的な発見をすることができた。ただし、いずれも現在論文執筆中・またはデータを纏めている最中である。</p> <p>①深化：これまで足かせとなっていたベンジルアルコールという極めて限定的な条件から脱却した。すなわち、一般的な第1～3級アルコールの C-O 結合ホモリシスにより、対応する炭素ラジカルを自在に発生させることに成功した。さらに、生じた炭素ラジカルを電子不足アルケンへの付加反応に応用することができた。成功の鍵は、申請時の読み通り、チタン錯体のチューニングであった。還元力を高めると期待される電子供与性配位子を有するチタン錯体を新規に設計することによって、効率的なホモリシスを実現した。本成果は文献・学会未発表であり、現在論文投稿に向けた最終的な検討を行っている。</p> <p>②分化：新たにハロゲン化アルケニルとベンジルアルコールのクロスカップリング反応を開発した。データ収集がほぼ完了し、現在論文執筆中である。</p> <p>いずれの研究成果についても、我々が知る限り世界初の反応である。</p>		
研究成果発表状況	<p>[雑誌論文, 学会発表, 図書, 新聞掲載, 研究に関連して作成したWebページ等について記入] (1) “Low-Valent Titanium Reagent for Direct Conversion of Benzyl Alcohols to Benzyl Radicals” Takuya Suga, Yutaka Ukaji, <i>International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon 2019</i>, ヤンゴン(2019)、(2) “Low-Valent Titanium-Mediated Radical Conjugate Addition Utilizing Acetals as Carbon Radical Sources”, 中村仁治、菅拓也、宇梶裕、第66回有機金属化学討論会、P3-32、東京(2019)、(3) “C-OH 結合のホモリシスを利用したアルコールとアルケニルハライドのクロスカップリング反応の開発” 高橋勇気・菅拓也・宇梶裕、日本化学会第100年会、4H1-01、千葉(2020) 他</p>		
経費の執行状況	費目	事項 (主な使用事項を記載)	執行額(円) (費目毎総額を記入)
	物品費	試薬・消耗品	765,995
	旅費	有機金属化学討論会(学生旅費)	83,640
	人件費・謝金	該当なし	0
	その他	文献複写	365