

界面電子移動を活かしたラジカルカチオン付加環化反応

(東京農工大学) ○岡田 洋平

Surface Electron Transfer-Assisted Radical Cation Cycloadditions (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Yohei Okada

Generation and control of reactive species are the key for reaction development in the field of synthetic organic chemistry. Electron transfer processes enabled by the use of electrical or solar energies make possible to generate radical ions from bench stable chemicals, which can drive several reactions as unique intermediates. As for the use of solar energy in this field, molecular sensitizers, including metal complexes and organic dyes, have recently been first options to induce homogeneous electron transfer processes. On the other hand, although semiconductors such as titanium dioxide (TiO_2) have also long been recognized as powerful redox options, they have mainly been used in the field of inorganic chemistry to promote carbon-carbon bond cleavages and/or water splitting and their use in modern synthetic organic chemistry is somewhat limited, where carbon-carbon bond formations are of central interest.

In this context, we recently revisited semiconductors, in particular dispersed TiO_2 nanoparticles, to facilitate carbon-carbon bond formations. Our previous reaction developments were carried out by using electrochemical methods, where reductive and oxidative electron transfers are induced at the surface of cathode and anode, respectively. Both electrodes are spatially separated and in general, reduction and oxidation take place at the different surfaces. In contrast, both reductive and oxidative electron transfers can potentially occur at the same surface of dispersed TiO_2 nanoparticles. This clearly differs from electrochemical methods, and we expected that such bidirectional electron transfers (both reductive and oxidative) would be beneficial in promoting redox neutral reactions. For such reactions to be initiated and terminated, both reductive and oxidative electron transfers should be involved and, in this sense, dispersed TiO_2 nanoparticles would be more advantageous than electrochemical methods.

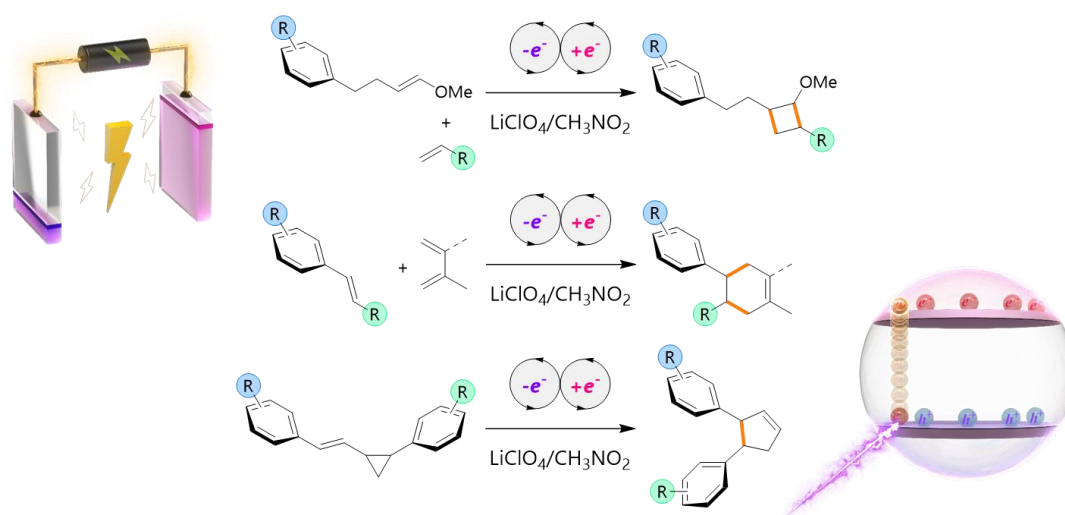
In this talk, I will focus on heterogeneous surface electron transfer at electrodes or dispersed TiO_2 nanoparticles and will present carbon-carbon bond forming cycloadditions that proceed radical cation species as reactive intermediates.

Keywords: Surface Electron Transfer; Radical Cation; Cycloaddition; Electrochemistry; TiO_2 Nanoparticles

活性中間体の発生と制御は、有機合成化学における反応開発の両輪となる。電気や光のエネルギーによって引き起こされる電子移動反応を活用することで、電氣的に中性で安定な化合物からラジカルイオン種を発生させることができ、これらは活性中間体として様々な反応を駆動する。当該領域における光エネルギーの活用においては、金属錯体や有機色素を含む分子状の増感剤が広く用いられており、均一電子移動を誘起している。酸化チタン (TiO_2) に代表される半導体も古くから強力な酸化還元の手段として認識されてきたが、その利用は主として無機化学の領域において炭素-炭素結合の開裂や水の分解を促進するものであり、有機化学での報告例は限られている。

このような背景を踏まえて、我々は炭素-炭素結合の形成反応を促進する目的において、半導体の中でも特に分散させた TiO_2 のナノ粒子に注目した。我々の以前の反応開発は電気化学的な手法を用いるものであり、陰極および陽極で還元的そして酸化的な電子移動がそれぞれ進行する¹⁾。両電極は空間的に離れているため、一般に還元と酸化は異なった表面で起こる。これに対して、分散させた TiO_2 ナノ粒子の表面では、還元的ならびに酸化的な電子移動がいずれも起こり得る。この点において TiO_2 ナノ粒子は電気化学的な手法とは明確に異なっており、我々はこのような電子移動の双方向性が、レドックスニュートラルな反応を促進する上で有利なのではなかと考えた。レドックスニュートラルな反応の開始と終結には還元的および酸化的な電子移動がいずれも必要であるため、この意味において、 TiO_2 ナノ粒子は電気化学的な手法よりも優れていることが期待できる²⁾。

本講演では、 TiO_2 ナノ粒子ならびに電極表面で誘起される不均一な界面電子移動に焦点を当てて、ラジカルカチオン種を活性中間体として進行する付加環化反応について紹介する。



1) For selected reviews and examples, see: a) Redox-Tag Processes: Intramolecular Electron Transfer and Its Broad Relationship to Redox Reactions in General. Okada, Y.; Chiba, K., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4592–4630. b) Electron-Transfer-Induced Intermolecular [2 + 2] Cycloaddition Reactions Based on the Aromatic “Redox Tag” Strategy. Okada, Y.; Nishimoto, A.; Akaba, R.; Chiba, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3470–3476. c) Aromatic “Redox Tag”-assisted Diels-Alder reactions by electrocatalysis. Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387–6393.

2) For selected reviews and examples, see: a) Synthetic Semiconductor Photoelectrochemistry. Okada, Y. *Chem. Rev.* **2021**, *21*, 2223–2238. b) TiO_2 Photocatalysis in Aromatic “Redox Tag”-Guided Intermolecular Formal [2 + 2] Cycloadditions. Okada, Y.; Maeta, N.; Nakayama, K.; Kamiya, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4948–4962. c) Radical Cation Diels-Alder Reactions by TiO_2 Photocatalysis. Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246–2250. d) Design of Photocatalytic [2 + 2] Cycloaddition Reaction using Redox-Tag Strategy. Hashimoto, Y.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202018.