

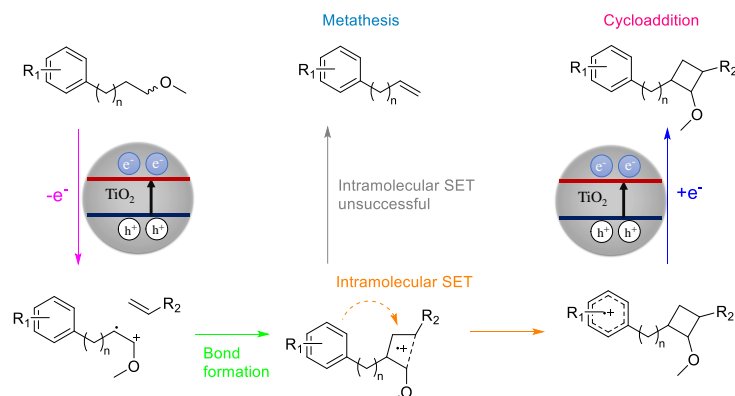
レドックスタグ戦略を用いた光触媒による[2 + 2]付加環化反応の設計

(農工大院¹・産総研²) ○橋本 靖浩¹・堀口 元規²・神谷 秀博¹・岡田 洋平¹
 Design of a Photocatalytic [2 + 2] Cycloaddition Reaction Using Redox-Tag Strategy (¹Tokyo University of Agriculture and Technology, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yasuhiro Hashimoto,¹ Genki Horiguchi,² Hidehiro Kamiya,¹ Yohei Okada¹

Understanding electron transfer processes is the key in photocatalytic reactions. In particular, not only electron transfer that proceeds between substrate and photocatalyst, but also those occur inter- and intramolecular settings should be considered to design new reactions. We have been developing TiO₂ photocatalytic radical cation cycloadditions. In this study, we have designed a new radical cation [2 + 2] cycloaddition based on a redox tag strategy. As a result, a new class of enol ethers are developed to take part in TiO₂ photocatalytic cycloadditions. It is expected that the reactions are initiated by single electron oxidation of the enol ethers to generate the radical cations, which are then trapped by alkene. The resultant cyclobutyl radical cations are reduced by the aryl rings via intramolecular electron transfer to give the desired four-membered ring systems. In contrast, when intramolecular electron transfer is unsuccessful, no cycloadducts are formed and olefin metathesis proceeds.

Keywords : Electrochemistry; TiO₂ photocatalyst; Cycloaddition; Electron transfer; Radical cation

光触媒反応では、電子移動プロセスを理解することが鍵となる。特に、基質と光触媒間でのプロセスのみならず、分子間や分子内での電子移動を考慮に入れることが、新反応の設計において重要である。我々はこれまで、TiO₂ 光触媒によるラジカルカチオン付加環化反応の研究開発に取り組んできた¹⁾。本研究では、レドックスタグ戦略に基づいた新たなラジカルカチオン[2+2]付加環化反応を設計することに試みた。その結果、TiO₂ 光触媒付加環化に適用可能な、新たな様式のエノールエーテルが見出された²⁾。反応はエノールエーテルの一電子酸化によって開始されると考えられ、生じるラジカルカチオンがアルケンに補足される。得られるシクロブチルラジカルカチオンが分子内の芳香環によって還元されると目的の四員化合物が得られたが、分子内電子移動が非効率的であった場合にはオレフィンメタセシスが進行した。



- (1) (a) Y. Okada, *Chem. Rec.* **2021**, 21, 2223–2238. (b) Y. Okada, *Electrochemistry* **2020**, 88, 497–506.
 (2) Y. Hashimoto, G. Horiguchi, H. Kamiya, Y. Okada, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202202018.