助成番号　210387	５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	半占軌道との相互作用に基づくエーテル結合の開裂と合成化学的応用		
研究テーマ（英文）	Cleavage of Ether Bonds Based on the Interaction with SOMO and Its Synthetic Applications		
研究期間	2021年 ～ 2022 年	研究機関名　京都大学	
研究代表者	氏名（漢字）	石田　直樹	
	氏名（カタカナ）	イシダ　ナオキ	
	氏名（英文）	Naoki Ishida	
	所属機関・職名	京都大学大学院工学研究科・准教授	
共同研究者 ＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】(P3)に３人目以降を追記してください。	氏名（漢字）		
	氏名（カタカナ）		
	氏名（英文）		
	所属機関・職名		
	氏名（漢字）		
	氏名（カタカナ）		
	氏名（英文）		
	所属機関・職名		

概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

エーテル結合は強固な結合であり、反応性に乏しい。切断すること自体が難しいために、エーテル結合の切断を起点とする有機合成反応は限られていた。本研究では、電子が一つ詰まった軌道（半占軌道）との相互作用でエーテル結合が減弱されることに着目して、エーテル結合を切断する新しい手法を開発し、新たな有機合成手法を創出することを目指して研究を実施した。その結果、ジベンズヒドリルエーテルにイリジウムの光酸化還元触媒とニッケル錯体触媒の存在下で可視光を照射するとエーテル結合の切断が起こり、ベンゾフェノンと 1,1,2,2-テトラフェニルエタンがほぼ定量的に得られることを見出した。この結果は、(1)エーテルの酸素原子隣接位の炭素－水素結合が切断されて半占軌道が生じたのちに、(2)エーテル結合が切断されてベンゾフェノンとジフェニルメチルラジカルが発生し、(3)ジフェニルメチルラジカルが二量化して 1,1,2,2-テトラフェニルエタンを与えたと考えられる。すなわち、目的のエーテル結合の切断が進行することが明らかになった。次にベンジルベンズヒドリルエーテルを同様の反応条件に付したところ、ベンゾフェノンと 1,1,2,2-テトラフェニルエタンがそれぞれ20%ほどの収率で得られた。この結果から、エーテル結合の切断は起こるものの、その前段階の炭素－水素結合の切断が選択的には起こらなかったことを示しており、この選択性を制御することが課題であることが明らかになった。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）
Ether bonds exhibit high strength and low reactivity, thereby limiting the range of organic synthetic reactions involving cleavage of ether bonds. This research focused on the development of methods cleaving ether bonds through the interaction with a singly-occupied orbital and an innovative synthetic maneuver. We discovered that visible light irradiation in the presence of an iridium photoredox catalyst and nickel complex facilitated the cleavage of the ether bond of di(benzhydryl)ether, resulting in the nearly quantitative formation of benzophenone and 1,1,2,2-tetraphenylethane. This outcome can be ascribed to the following mechanistic steps: (1) cleavage of the carbon-hydrogen bond adjacent to the oxygen atom of the ether, generating a singly-occupied orbital; (2) cleavage of the ether bond, leading to the production of benzophenone and diphenylmethyl radicals; and (3) dimerization of the diphenylmethyl radicals, yielding 1,1,2,2-tetraphenylethane. Thus, it is evident that the desired cleavage of the ether bond effectively takes place. Subsequently, benzyl benzhydryl ether was subjected to the identical reaction conditions. Benzophenone and 1,1,2,2-tetraphenylethane were obtained with approximately 20% yield, respectively. These findings indicate that while the ether bond cleavage occurred, the preceding step involving carbon-hydrogen bond cleavage lacked site-selectivity. It is evident that addressing this selectivity issue represents a significant challenge.