

Q. どのような時に radical Arbuzov が行きやすいか。(5 ページ)

radical Arbuzov は *O*-radical や *S*-radical あるいは phenyl radical を用いたものが一般的になります。phosphine や phosphoranyl radical が酸化されず、活性の高い alkoxy radical や phenyl radical を少しずつ出せるという点で、photocatalyst との組み合わせた条件が多く、今回紹介していない例も含めて、下記の review によくまとまっています。

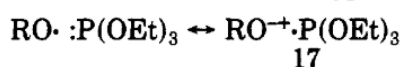
Taylor, R. J. K. *et al. ACS Catal.* **2020**, *10*, 7250–7261.

(<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.0c01923>)

Q. チイルラジカルは安定だと思っていたけど、これでも不可逆なのはなぜか。(6 ページ)

ご指摘のように、Thiyl radical は安定な radical なのにもかかわらず不可逆な addition をします。その要因として挙げられているのは、phosphoranyl radical の共鳴による安定化が受けられるからのようです。通常の炭素ラジカルの場合と違い、phenyl 基による共鳴安定化よりもこの polar effect による安定化の方が大きいようです。

Polar effects (structure 17) were suggested² early on



as contributing to the rapid reactions of RO· and RS·.

Acc. Chem. Res. **1982**, *15*, 117-125.

Q. phosphine の違いによる収率の違いはどう説明されるか。electrophilic radical? なので電子リッチな phosphine のほうが良いように思ったけど、そうではない結果になっていませんか?(12 ページ)

この hydromethylation の論文では、特に phosphine の違いによる影響は述べられていませんでした。また、Alkoxy radical と電子不足な phosphite と addition している例も多くあるので、そのような傾向があるわけではなさそうです。

なお、本論文では、phosphoranyl radical の酸化が product 生成に必要であるため、酸化しにくい electron-rich な phosphine だとその点で悪影響を及ぼすかもしれません。