

関西学院大学 研究成果報告

2020年3月16日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：米倉恭平

以下のとおり、報告いたします。

| | |
|--------|---|
| 研究制度 | <input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。 |
| 研究課題 | 可視光を駆動力とする電子触媒クロスカップリング反応の開発 |
| 研究実施場所 | 関西学院大学理工学部 VII 号館 3 階 白川研究室 |
| 研究期間 | 2019年 4月 1日 ~ 2020年 3月 31日 (12ヶ月) |

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

研究成果の概要: 有機金属化合物とハロゲン化アリの電子触媒クロスカップリング反応には、これまで高温条件が必要であった。今回、400 nm 付近の光を照射することで、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリのカップリング反応が促進され室温程度で進行することを見つけた。

研究開始当初の背景

遷移金属触媒を用いる、有機金属化合物 (m-R) とハロゲン化アリール (Ar-X) のクロスカップリング反応は、入手容易なアリール求電子剤であるハロゲン化アリールを原料に、そのハロゲン部位を様々な炭素置換基に変換できる汎用性の高い有機合成手法である。しかしながら、遷移金属を触媒とすることには、少なくとも二つの問題がある。多くの遷移金属は存在量に限りがあり高価であるという点と、反応混合物から遷移金属を取り除くことが容易ではないという点である。

これに対し当研究室では、遷移金属錯体の代わりに電子が触媒として機能するクロスカップリング反応を開発している (図 1a)。この電子触媒クロスカップリング反応は、遷移金属を用いることにより生じる問題を一掃できる一方、不安定なパイスター (π^*) 分子の制御を必要とするため、反応に高温を要することや基質の適用範囲が狭いと

いった、解決しなければならない課題が残されている。

研究の目的

上述したように、電子を触媒とする電子触媒クロスカップリング反応は、遷移金属を用いない点で、クリーンな分子連結反応である。本研究では、高温への加熱を必要としないことで、一般性に優れた、実用的な電子触媒クロスカップリング反応を開発することを目的とした。

研究成果

電子触媒クロスカップリング反応の開始段階は、ハロゲン化アリールを1電子還元してピスター分子であるアニオンラジカル種 ($[\text{Ar-X}]^{\cdot-}$) を発生させる過程であり、最もエネルギーを要する鍵段階である。私は、このピスター分子の発生に必要な熱エネルギーを光エネルギーに代替できれば、非加熱条件下で反応を進行させることができるものと期待した (図1b)。

塩化リチウム (1.5 当量) 存在下のフェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) のトランスメタル化によって調製したフェニル亜鉛反応剤を 2-ブロモナフタレン (Br-Np) と THF-DMA (1/1) 混合溶媒中 25 °C で 24 時間反応させても、2-フェニルナフタレン (Ph-Np) は収率 18% でしか得られなかった (表1, entry 1)。一方、385 nm あるいは 405 nm の光照射下で反応させたところ、反応速度の大幅な増大に伴って、収率がそれぞれ 95% および 97% に向上した (entries 2-3)。これらの結果は、期待通り、熱エネルギーを光エネルギーに代替できることを示している。本反応では、2-プロ

モナフタレンに対して図2に示したアリールマグネシウムブロミドを利用できることがわかっており、これら全ての反応において、光照射による促進効果がみられた。また、2-プロモナフタレン以外には、プロモアレンとしての 4-プロモアニソールのほか、3,5-ジメチルヨードベンゼンや 4-ヨードアニソールのようなヨードアレンにおいても反応が促進されることがわかっている。波長検討から、照射光の波長を短くすると、ハロゲン化アリールの還元体の副生量が増える傾向にあることがわかった。現状では、還元体を抑えて目的のカップリング体を得るために、405 nm が適した波長である。さらに、光によって反応が促進される理由についても調査している。2-プロモナフタレンの吸収波長を測定したところ、405 nm 付近に吸収帯を有していることがわかった。このことから、ハロゲン化アリールが光を吸収して励起されることで、1電子還元を受けやすくなり、開始段階が促進されたものと考えられる。詳細な機構研究の解明は今後の課題である。

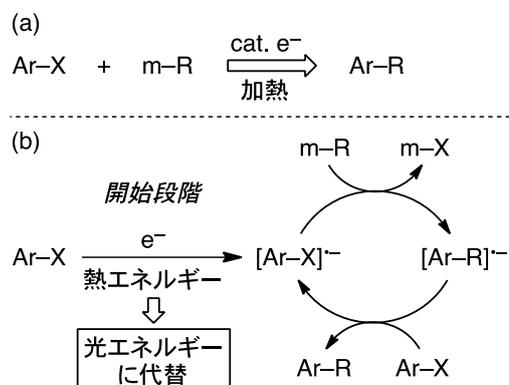
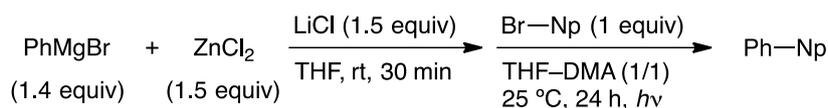


図1

表1



| entry | $h\nu$ (nm) | conv. (%) ^a | yield (%) ^a |
|-------|-------------|------------------------|------------------------|
| 1 | none | 18 | 18 |
| 2 | 385 | 99 | 95 |
| 3 | 405 | >99 | 97 |

^a Determined by GC.

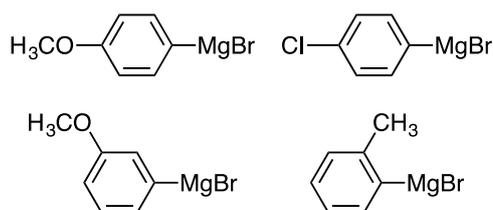


図2

以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。