

研究成果報告書

研究テーマ (和文)	ハロゲン結合を鍵とした新規有機光触媒の新展開		
研究テーマ (英文)	Development of Novel Organophotocatalyst Derived from Halogen Bonding		
研究期間	2019年～2021年	研究機関名 岐阜薬科大学	
研究代表者	氏名	(漢字)	山口 英士
		(カタカナ)	ヤマグチ エイジ
		(英文)	EIJI YAMAGUCHI
	所属機関・職名	岐阜薬科大学 講師	
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	松尾 一樹
		(カタカナ)	マツオ カズキ
		(英文)	KAZUKI MATSUO
	所属機関・職名	岐阜薬科大学 博士課程学生	

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

申請者らは、ハロゲン源を利用し有機化合物から高反応性化学種である炭素中心ラジカルの発生方法を報告している。また、銅-βピリジルベースの光触媒の合成とその利用の基礎的研究で、有機ハロゲン化物からのラジカル種の生成反応に関する検討も同様に報告している。

そこで本研究では、この複合体の基礎的な光、電気化学的な特性の解明と計算化学による知見を集積し新奇光触媒として実用可能なレベルまで昇華させることを目的とし、研究を行った。

光触媒反応は、通常、光励起分子と基質との間の単一電子移動 (SET) またはエネルギー移動 (ET) 過程を経て進行する。本研究では、CBr₄ と 4-Ph-pyridine を組み合わせ、光照射下でオレフィンのカルボハロゲン化反応を行った。オレフィンの原子移動ラジカル付加反応は、ハロゲン結合を介して *in situ* で形成された光触媒により触媒され、中程度から良い収率で様々な生成物を得ることができた。この反応に不可欠なのは、ハロアルケンの CT 錯体の形成であり、これが電荷分離過程を引き起こし、最終的に炭素中心ラジカルの生成につながることを明らかにした。

この研究助成により比較的安価で入手しやすく、環境に優しい試薬を利用しながら、光励起触媒を介した基質の間接的な活性化により、特に困難な化学合成をより効率的に行うための道を開くことが期待される。

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	In Situ-Generated Halogen-Bonding Complex Enables Atom-Transfer Radical Addition (ATRA) Reactions of Olefins				
	著者名	K. Matsuo, E. Yamaguchi, A. Itoh	雑誌名	The Journal of Organic Chemistry		
	ページ	10574~10583	発行年	2 0 2 0	巻号	85
雑誌	論文課題	Photoinduced Atom Transfer Radical Addition/Cyclization Reaction Between Alkynes or Alkenes with Unsaturated α -Halogenated Carbonyls				
	著者名	K. Matsuo, T. Yoshitake, E. Yamaguchi, A. Itoh	雑誌名	molecules		
	ページ	6781	発行年	2 0 2 1	巻号	26
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		総ページ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録 (100語~200語程度にまとめてください。)

Although organic based photocatalysts provide an inexpensive, environmentally friendly alternative, many are incapable of absorption within the visible wavelength range; this ultimately influences their effectiveness. Photocatalytic reactions usually proceed via single electron transfer (SET) or energy transfer (ET) processes from the photoexcited molecules to the various substrates. In our study, the carbohalogenation of olefins was accomplished by combining CBr_4 and 4-Ph-pyridine under irradiation. The atom transfer radical addition reaction of olefins was catalyzed by an in situ formed photocatalyst *via* halogen bonding to afford a variety of products in moderate to good yields. Essential to the reaction is the formation of a CT complex with the haloalkene, which triggers charge separation processes and, ultimately, leads to the formation of the C-centered radical. While taking advantage of relatively inexpensive, readily available, and environmentally friendly reagents, the indirect activation of the substrate via the photoexcited catalyst paves the way for more efficient routes, especially for otherwise challenging chemical syntheses.