

ケトニトリルの可視光駆動型合成における予期せぬ水の効果

(九大院工¹⁾) ○勝山 陽菜¹・七條 慶太¹・久枝 良雄¹・瀧越 恒¹

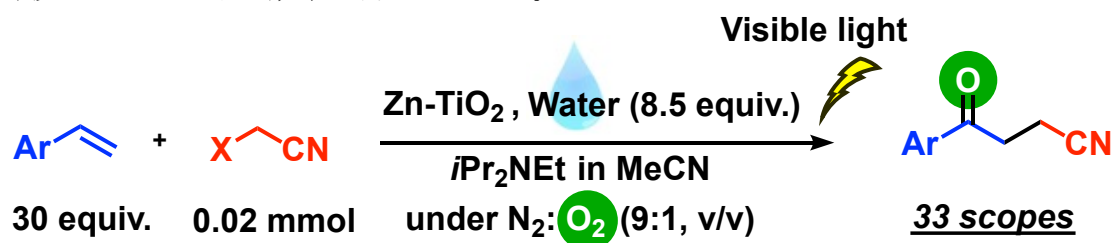
Unexpected Water Effect for the Synthesis of Ketonitriles by Visible Light-Driven Photocatalyst (¹*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Hina Katsuyama,¹ Keita Shichijo,¹ Yoshio Hisaeda,¹ Hisashi Shimakoshi¹

Ketonitriles are useful compounds used as an intermediate in the synthesis of heterocyclic compounds and in pharmaceuticals. In the reported works, the synthesis of ketonitriles required high temperature conditions and oxidants. In this study, we focused on metal-modified titanium dioxide, which can proceed the reaction at normal temperature and pressure and visible light irradiation, and applied it to ketonitrile synthesis using molecular oxygen as an alternative oxidant. Zn-TiO₂ was synthesized by surface modification of titanium dioxide (TiO₂) with zinc ion (Zn), a cheap metal ion. The reaction of styrene derivatives, haloacetonitrile, and molecular oxygen in acetonitrile was carried out using this catalyst, and 33 substrate scopes were achieved. We also found that the addition of a small amount of water (8.5 equiv.) to the styrene derivatives, which gave moderate yields, dramatically improved the yields (47%→81%). Furthermore, DFT calculations also revealed the effect of water in this reaction.

Keywords : Ketonitriles; Photocatalytic Reaction; TiO₂; Three Component Coupling Reaction; Visible Light

ケトニトリルは、複素環化合物合成の中間体や医薬品に利用される有用化合物である。しかし、過去の合成例では高温条件^{1),2)}や酸化剤を使用する³⁾等の課題を抱えている。本研究では、常温常圧・可視光照射のみで反応が進行可能な金属修飾酸化チタンに着目し、酸化剤の代替として分子状酸素を用いて、ケトニトリル合成へと応用した。

安価な金属イオンである亜鉛イオン (Zn) を酸化チタン (TiO₂) に表面修飾し、Zn-TiO₂ を合成した。実際に本触媒を用いて、スチレン誘導体、ハロアセトニトリル、分子状酸素の反応をアセトニトリル中で行い、33 種類の基質スコープを達成した。また、中程度の収率であったスチレン誘導体に対して、少量の水 (8.5 equiv.) を添加すると、収率が劇的に向上することを見出した (47%→81%)。さらに、DFT 計算からも本反応における水の効果を明らかにした。



1) X. W. Lan et al, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5986–5989

2) P. Cheng et al, *Tetrahedron Letters*, **2019**, *60*, 1408–1412

3) Y. Li et al, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 2227–2230