

ハロゲン結合を介した光反応の開発研究

(岐阜薬大¹) ○山口 英士¹・伊藤 彰近¹

Development of photoreaction through halogen-bonding

(¹Gifu Pharmaceutical University) ○Eiji Yamaguchi,¹ Akichika Itoh¹

Recently, photoreactions using charge-transfer complexes have been studied in recent years due to provide a new pathway for the activation mode of small molecules. We have focused on the formation of C-T complexes *via* non-covalent interactions such as halogen-bonding interaction, and have been developing reactions based on their photochemical activation system.

For example, we have found that the formation of a halogen-bonding complex of CBr₄ with pyridine as a Lewis base, followed by light irradiation, results in the cleavage of the C–Br bond to produce carbon radical species.

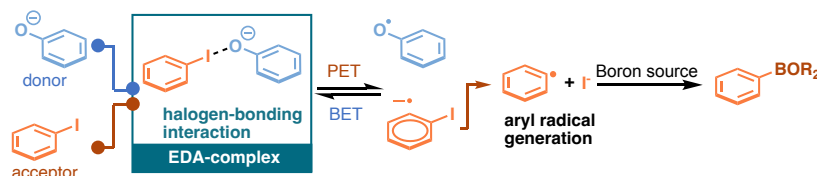
It was also found that halogen-bonding complexes of aryl halides with phenols can give aryl radicals under visible light irradiation, and it was found that the C–B bond formation reaction proceeds. In this reaction, the phenoxide present in the system under basic conditions is the key to the reaction progress, and the aryl halide forms a 1:1 complex with the phenoxide, giving more than 50 boronic acid ester derivatives in good yields. In this presentation, we will report on our recent results using these recent halogen-bonding interaction.

Keywords : Photo-reaction; C–X activation; Carbon radical; Halogen-bonding interaction

電荷移動錯体を利用した光反応は、新たな分子の活性化経路を供給するため、近年活発に研究がされている。我々は、ハロゲン結合を介した、電荷移動錯体の形成に着目し、その光化学的活性化による分子変換反応の開発を行っている。

例えば、CBr₄に対し、ピリジン類などのルイス塩基を作用させることでハロゲン結合を介した錯体の形成、その後の光照射により C–Br 結合の開裂により炭素ラジカル種が生成することを見出している。この現象を利用することで、様々な炭素ラジカル種を発生可能であることや、多様な反応様式で生成物を与えることを明らかにした。¹⁻³ また、アリールハライドとフェノール類とのハロゲン結合錯体が可視光照射下、アリールラジカルを与えることも同様に見出し、これを利用することで C–B 結合形成反応が進行することが明らかになった。この反応は、塩基性条件下で系中に存在するフェノキシドが反応進行の鍵であること、フェノキシドとはアリールハライドは 1:1 の錯体を形成していることなどがわかっており、50 種類以上のボロン酸エステル誘導体を良好な収率で与えた。

本発表では、最近のハロゲン結合を利用した最近の研究成果について報告する。



1) K. Matsuo, T. Yoshitake, E. Yamaguchi, A. Itoh, *Molecules* **2021**, 26, 6781. 2) K. Matsuo, T. Kondo, E. Yamaguchi, A. Itoh, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **2021**, 69, 796-801. 3) K. Matsuo, E. Yamaguchi, A. Itoh, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 10574.