

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		塩化ナトリウムによる新規塩素化法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Direct Chlorination with Sodium Chloride			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)イワモト	名)タカヒロ	研究期間 B	2017～ 2019年
	漢字 CB	岩本	貴寛	報告年度 YR	2019年
	ローマ字 CZ	Iwamoto	Takahiro	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学化学研究所・助教			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) 有機ハロゲン化合物は医薬品や汎用高分子などの機能性化合物, また合成中間体として必要不可欠な化合物であり、その重要性は論を俟たない。ハロゲン化合物合成を行う上で最も理想的なハロゲン源は天然に豊富に存在するハロゲン化合物塩(塩化ナトリウムやフッ化カルシウムなど)であるが、従来法ではこれら無機物によるハロゲン化法の利用は限定的である。本研究は、塩を化学資源として捉え有機合成における実用的活用法の開拓を目指すものであり、塩化ナトリウムによる塩素化法を最終目的としてハロゲン化反応の開発を行った。 本反応の鍵は、「熱力学的に安定」な「無機物」である塩化ナトリウムをいかに有機化合物合成へ利用するかであると考え、光触媒としてカチオン性の光触媒ユニットに長鎖アルキル基を導入した相間移動型の光触媒を着想した。このような光触媒を用いることで、「光誘起電子移動」により安定な無機塩とも反応可能な高エネルギー中間体生成を可能とし、かつ「相間移動」により有機物と無機物の親和性を高めることで反応の効率化が可能と考えた。 はじめに、臭化カリウムによる芳香族化合物の臭素化反応の開発を検討した。アニソールの臭素化において光触媒の検討を行ったところ、空気下で本光触媒とアニソール、臭化カリウムのテトラクロロエタン・水の混合溶媒に 385 nm の UV ランプを照射することで 99%収率で臭素化が進行することを見出した。参照実験から、本反応には光触媒としてカチオン性含窒素芳香族ユニットと長鎖アルキル基が必須であることが分かり、本研究の鍵となる触媒設計の妥当性が示された。なお、本触媒系は電子豊富な芳香族化合物の臭素化は高効率で進行し、また電子不足芳香族化合物においては中程度の収率であるが、臭素化が進行することを明らかにしている。未だ、塩化ナトリウムの塩素化には光触媒の活性が不足していることが分かっているが、今後本触媒設計指針を基に触媒の改良を行うことで塩素化法の開発も達成できると考えている。					
キーワード FA	光触媒	ハロゲン化反応	ハロゲン化合物塩		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

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	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}		発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	55
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Halogenated organic compounds represent one of the most important chemicals, and thus a variety of halogenation reactions of organic compounds have been developed so far. However use of abundant halide salts as a source of halide is still challenging. In this project, we examined the development of halogenation methods with halide salts, wherein photocatalyst bearing phase-transfer ability was used to drive the reaction.

In bromination reaction of aromatic compounds using potassium bromide, we found that acridinium cation having a long alkyl chain was effective to provide brominated compounds in good yields. Notably, this catalyst can be applied to the bromination of both electron-rich and deficient substrates. Screening of photocatalysts indicated that the combination of acridinium cation with hydrophobic alkyl chain is crucial in this reaction. Based on these results, we concluded that our catalyst design is useful for the halogenation reactions with inorganic halide salts. Although the present catalyst is less effective in chlorination with sodium chloride, we anticipated that the further catalyst design based on the photocatalyst bearing phase-transfer ability would enable the development of much challenging halogenation reactions including chlorination and fluorination reactions.