

# 可視光有機光触媒による ハロゲン化アリーの炭素-炭素結合形成反応

田中 健太\*

## Visible-light-induced Organophotocatalytic C-C Bond Formation of Aryl Halides

Kenta TANAKA\*

Biaryl compounds are key structural motifs found in a wide range of pharmaceuticals and functional materials. Although transition metal catalyzed coupling reactions of aryl halides have been extensively developed, the corresponding reactions using organophotocatalysts remain relatively unexplored. Herein, we report a phenothiazine-based organophotoredox-catalyzed heteroarylation of aryl halides. This transformation is applicable to the synthesis of diverse 2-arylpyrroles. Therefore, this methodology represents a versatile approach to heteroarylation and provides a valuable tool for the synthesis of pharmaceuticals and functional materials.

### 1. 背景

2つの炭素を結合させる手法は様々な医薬品や機能性材料を合成するために欠かすことができないため、新たな炭素-炭素結合形成反応の開発は有機化学分野において非常に重要である。そのような炭素-炭素結合形成法の中で最も汎用性に優れた手法の一つとして、パラジウムなどの遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリーのクロスカップリング反応がある。この手法は異なる炭素を結合させる極めて強力な手法であるが、近年のSDGsといった地球環境問題へ配慮から、希少金属を使用しない汎用性の高い炭素-炭素結合形成反応の開発が求められている。

申請者はこれまで独自に有機光触媒を設計・開発しており、<sup>1)</sup>最近では高い還元力を有する新規フェノチアジン有機光触媒 (PTHS-1) の合成に成功している (図1)<sup>2)</sup>。そこで本研究では、金属触媒を用いない新たな手法として有機光触媒によるハロゲン化アリーの炭素-炭素結合形成反応の開発を目的とする。

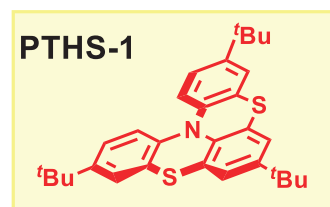


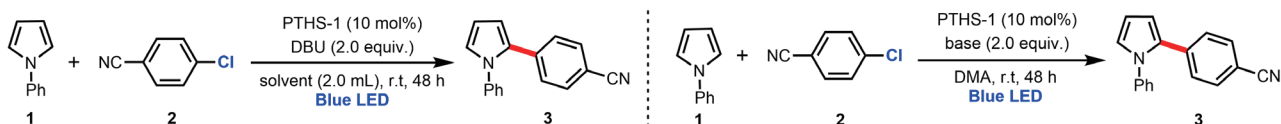
図1 有機光触媒。

### 2. 結果

まずはじめに、Blue LED照射下、PTHS-1触媒を利用することで塩化アリール1とピロール2を48時間反応させた (図2)。種々の溶媒を用いた結果、THFやDCMなどの低極性溶媒ではほとんど反応が進行しなかったものの、極性溶媒では収率の向上がみられ、特にMeCN, DMAでは64%で目的物3を合成することに成功した。これは反応で発生するラジカルイオン中間体が安定化される極性溶媒が本反応に適していることが考えられる。

続いて塩基を検討した。本反応は無機塩基のみならず、有機塩基でも反応の進行が確認された。それらの中では特に強塩基であるDBUやDBNを用いた場合に良い収率で目的物を与えた (図3)。

次に種々の代表的な光触媒を検討した。その結果、還元力の低いEosinYやIr[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbbpy)PF<sub>6</sub>では反応が円滑に進行しなかったものの、比較的還元力の高いPTH-1では中程度の収率で目的物を与えた (図4)。さらに我々が独自に開発したPTHS1-3では中程度から良い収率で目的物が得られた。PTHS触媒は高い還元力を有しているため塩化アリールの一電子還元が円滑に進行していることが考えられる。



entry	solvent	yield	entry	solvent	yield <sup>a</sup>
1	THF	0%	6	acetone	29%
2	DCM	3%	7	DMSO	47%
3	toluene	12%	8	DMF	51%
4	MeOH	2%	9	MeCN	<b>64%</b>
5	EtOAc	16%	10	DMA	<b>64%</b>

<sup>a</sup> All reactions were carried out with **1** (4.0 mmol), **2** (0.2 mmol), PTHS-1 (10 mol%), and DBU (0.4 mmol) in solvent (2.0 mL) at room temperature for 48 h under irradiation with blue light.

図2 溶媒検討.

entry	base	yield	entry	base	yield <sup>a</sup>
1	<sup>t</sup> BuOK	24%	5	DABCO	50%
2	NaOH	49%	6	NET <sub>3</sub>	26%
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36%	7	DBU	64%
4	imidazole	27%	8	DBN	<b>66%</b>

<sup>a</sup> All reactions were carried out with **1** (4.0 mmol), **2** (0.2 mmol), PTHS-1 (10 mol%), and base (0.4 mmol) in DMA (2.0 mL) at room temperature for 48 h under irradiation with blue light.

図3 塩基検討.

次に得られた最適条件を用いて基質適応範囲の調査を検討した(図5)。その結果、芳香環上に様々な電子求引基や電子供与基を有するピロールでは中程度から良い収率で目的物が得られた。さらに*N*-アルキルピロールにおいても本反応に適応可能であることが分かった。次に種々の塩化アリアルを検討したところ、特にシアノ基といった強い電子求引基を有する塩化アリアルが本反応に適していることが分かった。これにより、強い電子求引基は塩化アリアルの一電子還元を促進していることが示唆された。

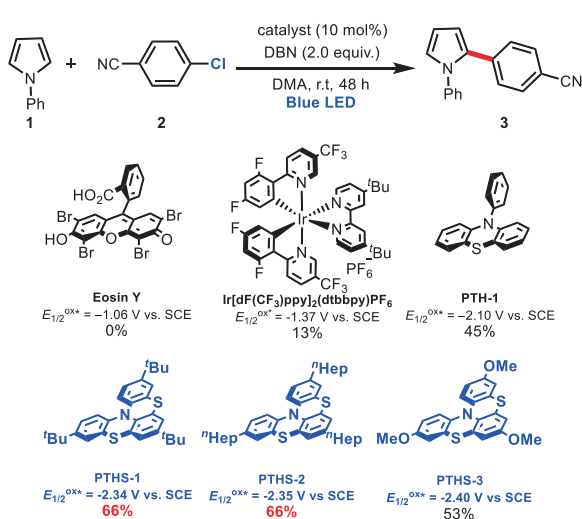


図4 光触媒検討.

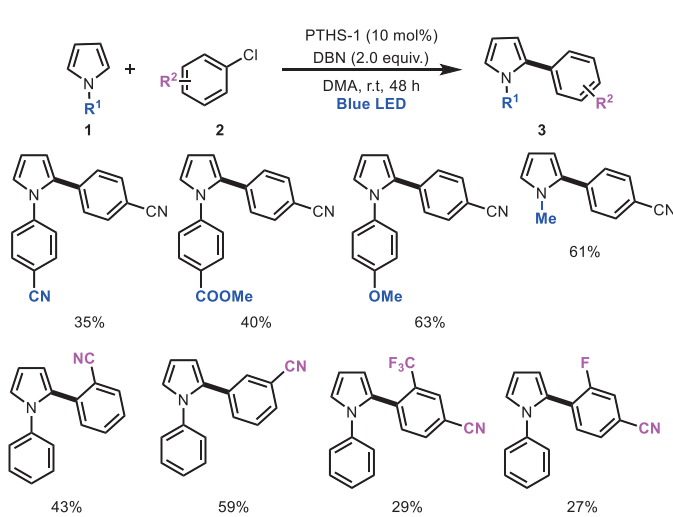


図5 基質検討.

### 3. 結言

本研究では、Blue LED 照射下 PTHS-1 触媒を利用し塩化アリアルとピロールの炭素-炭素結合形成反応を検討したところ、目的物を良い収率で得ることに成功した。本反応は様々な *N*-フェニルまたは *N*-アルキルピロールに適応可能であり、また電子求引基を有する塩化アリアルを用いた際に反応の進行が確認された。今後は本反応を利用し機能性材料や生理活性物質の合成に応用していく予定である。

### REFERENCES

- (a) A. Mizutani, M. Kondo, S. Itakura, H. Takamura, Y. Hoshino, M. Nishikawa, I. Kadota, K. Kusamori and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **98** (2025) uoaf044; (b) M. R. El-kholany, T. Senoo, A. Mizutani, H. Takamura, T. Suzuki, I. Kadota and K. Tanaka, *Org. Lett.*, **27** (2025) 4870-4874; (c) S. Kodaki, H. Ando, H. Takamura, I. Kadota and K. Tanaka, *Precis. Chem.*, **3** (2025) 801-805; (d) A. Miyamoto, H. Takamura, I. Kadota and K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **61** (2025) 17364-17367; (e) S. Horiuchi, M. Oishi, A. Mizutani, H. Takamura, I. Kadota and K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **61** (2025) 16376-16379.
- (a) H. Ando, H. Takamura, I. Kadota and K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **60** (2024) 4765-4768; (b) Y. Goto, H. Ando, H. Takamura, I. Kadota and K. Tanaka, *Org. Lett.*, **28** (2026) 147-151.