

ハロゲン結合を介した光化学変換反応の機構解析：実験的・理論的アプローチによる統合的研究

○山口 英士¹、伊藤 彰近¹ (1. 岐阜薬科大学)

Mechanistic Investigation of Halogen Bonding Interaction Mediated Photochemical Transformations: An Integrated Study through Experimental and Theoretical Approaches
Eiji Yamaguchi¹, Akichika Itoh¹ (1. Gifu Pharmaceutical University)

Halogen bonding, a unique type of non-covalent interaction, is formed through electrostatic interactions between Lewis bases and a positively charged region called a σ -hole on halogen atoms. Recent studies have established that when complexes formed through these halogen bonds are exposed to light irradiation, they undergo photoinduced electron transfer (PET) between the donor and acceptor components of the complex, leading to various photochemical transformations.

In our previous studies, we have discovered that aryl radicals can be efficiently generated via PET in a system utilizing phenol as a halogen bond acceptor and iodobenzene as an electron donor. This finding presents a novel approach to radical generation under mild conditions. However, the detailed reaction mechanism of this process, including the nature of the intermediate species and the role of the halogen bond in facilitating electron transfer, remains insufficiently understood. Elucidation of these mechanistic aspects is essential for further development and optimization of this synthetic methodology.

Against this background, we conducted a comprehensive investigation of the reaction mechanism using complementary experimental and computational approaches. Our experimental studies employed various spectroscopic techniques, while computational analyses provided insights into electronic structures and energy profiles. In this presentation, we will report our findings regarding the characteristic features of halogen bonds in these systems and their influence on photochemical reactivity, with particular emphasis on the factors controlling the efficiency of electron transfer and subsequent radical formation.

Keywords : *Halogen-bonding; PET; mechanism; computational chemistry*

ハロゲン結合は、ハロゲン原子上に存在する σ ホールと呼ばれる正電荷を帯びた領域に対し、ルイス塩基が静電相互作用することで形成される。このハロゲン結合により形成された複合体に光を照射すると、ドナーとアクセプター間で光誘起電子移動 (PET) が進行することが明らかとなっている。

我々は、ハロゲン結合受容体としてフェノール、電子供与体としてヨードベンゼンを用いた系において、PET を介してアリアルラジカルが生成することを見出している。しかしながら、このプロセスの詳細な反応機構については未だ十分な解明がなされておらず、本反応の更なる展開には、その解明が必要不可欠である。

このような背景のもと、我々は実験化学的手法と計算化学的手法を相補的に用いることで、反応機構の解明研究を行った。本発表では、これらの検討から明らかとなったハロゲン結合の特性および反応性について報告する。

1) Halogen-Bonding-Promoted Photoinduced C-X Borylation of Aryl Halide Using Phenol Derivatives
K. Matsuo, E. Yamaguchi, A. Itoh *J. Org. Chem.* **2023**, **88**, 6176-6181.