

金原子 Au および金原子負イオン Au⁻を用いた ハロアルカンのホモカップリング反応

(東大院理¹、復旦大²、京大 ESICB³)

○村松悟¹、Xuan Wu²、Mohua Chen²、小安喜一郎^{1,3}、Mingfei Zhou²、佃達哉^{1,3}
smuramatsu@chem.s.u-tokyo.ac.jp

炭素-炭素 (C-C) 結合形成 (カップリング) 反応は、医薬品や有機材料など多様な有機化合物の炭素骨格を構築する重要な反応であり、主に有機ハロゲン化物の炭素-ハロゲン (C-X) 結合の金属触媒への酸化的付加を契機に反応を開始する。最近では金クラスターやナノ粒子の C-C カップリングに対する触媒作用が精力的に研究されている [1]。一方で我々は、金単原子に着目し、C-X 結合活性化および C-C カップリングに対する触媒としてのポテンシャルをヨウ化メチル (CH₃I) との反応を通じて調べている。

【気相中における Au⁻の反応[2,3] レーザー蒸発法によって真空中に生成した Au⁻負イオンを He キャリアガス存在下で CH₃I 蒸気と反応させた。生成物の質量分析・光電子分光により、酸化的付加体 [CH₃-Au-I]⁻ および AuI₂⁻ の生成を確認した。GRRM 反応経路探索 [4] によって、図 1 のように、[CH₃-Au-I]⁻ と CH₃I が反応して AuI₂⁻ とともにホモカップリング生成物 C₂H₆ を生成したものと結論した。しかしこの研究では、電氣的に中性な C₂H₆ や、中間体である [(CH₃)₂-Au-I₂] を直接検出することはできなかった。

【固体 Ne マトリックス中における Au の反応】 上述の結果を鑑み、反応中間体や中性生成物の捕捉を目指して、固体希ガスマトリックス中での反応を試みた。レーザー蒸発法により生成した Au 原子と CH₃I (0.05%) / Ne 混合気体を、~4 K に冷却した基板上で反応させた。赤外吸収分光によって、酸化的付加体 [CH₃-Au-I] および [(CH₃)₂-Au-I₂] (図 1) を同定した。これらの生成には電子励起状態の金原子が関与していることが、GRRM 反応経路探索によって示唆された。堆積後の試料に可視光 (波長 > ~400 nm) を照射すると、[(CH₃)₂-Au-I₂] が消失し、C₂H₆ が観測された。これは、Au 原子が光誘起を経て CH₃I の C-C カップリングを促進することを表している。

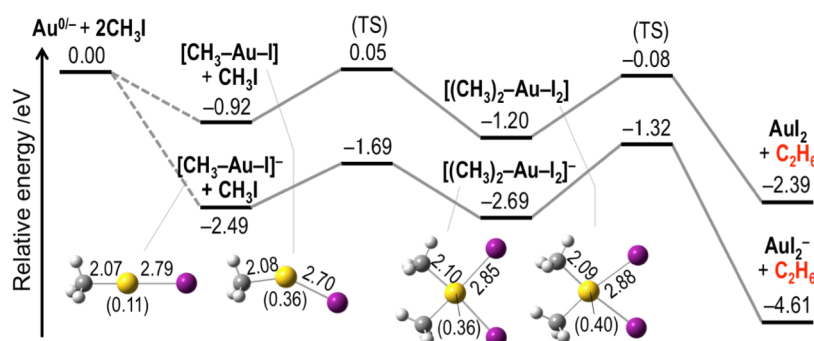


図 1. Au⁰⁻による CH₃I のホモカップリング反応経路. [CH₃-Au-I]⁰⁻ および [(CH₃)₂-Au-I₂]⁰⁻ の最適化構造を併せて示した (B3LYP/LanI2dz (Au, I), 6-31+G(d,p) (C, H)). [CH₃-Au-I]⁰⁻ の生成経路は省略している。

[1] Li, G. *et al. Nanotechnol. Rev.* **2012**, 2, 529. [2] Muramatsu, S. *et al. J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 957. [3] Muramatsu, S. *et al. Chem. Lett.* **2017**, 46, 676. [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277.