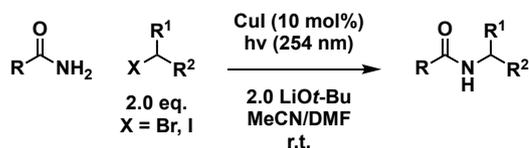
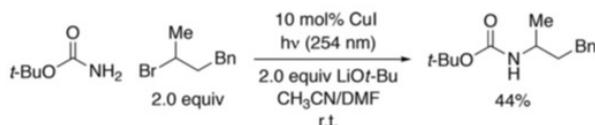


2017 JACS で、なぜ基質は carbamate だけで amide を使っていないのか？（機構的には使えそう）

もともと 2017 JACS でリガンドをデザインした理由の一つとして挙げられているものの中に、2014 JACS (amide を基質として、2012 Science と近い反応条件で C-N カップリング) の条件では carbamate が基質の際に高い収率が得られないというものがあります。このことから、amide の方が carbamate より反応を進行させやすいことが予想されます (amide と carbamate の差として考えられるのが pKa ですが、実際にはそれほど差はなく、具体的な理由までは分かりませんでした)。



J. C. Peters, G. C. Fu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2162. (cf. p19)



J. C. Peters, G. C. Fu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18101. (cf. p31)

2017 JACS の条件 (リガンドなど) を少し変えた上で同様な反応機構により amide でも反応させることができるのではないかと考えました。

律速段階はどこか？ alkyl radical 生成が遅いのが問題なら 2017 JACS の系でも amide ができて良さそう。

どこが律速段階かは論文の実験結果からは各段階を比較することができずよく分かりませんでした。alkyl radical 生成が律速段階となっている可能性も考えられると思います。Ligand substitution の段階も考えられますが、alkyl radical との反応速度の比較等は行われていませんでした。

Amide の場合も carbamate の場合と同様、alkyl radical が似た機構で生成することがわかっているため、2017 JACS の系で amide が使えることも十分あり得ると思います。

Cu 錯体はどのような工夫をすればより長波長の光を吸収できるようになるのか？

Peters らが Science 2012 の報告より前に研究していた Cu 錯体に関しては、下の図のような実験結果が得られています。

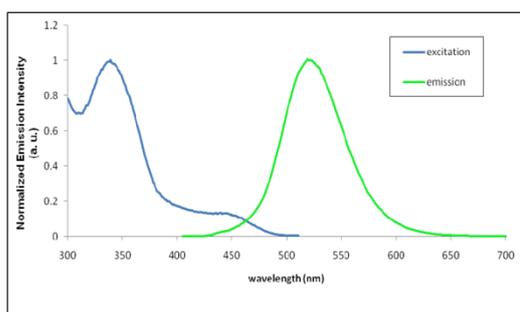
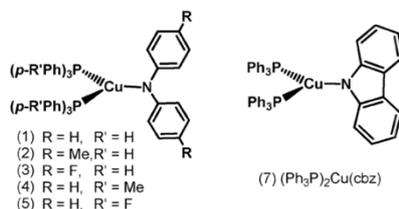


Figure S5. Excitation and emission spectra of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{NPh}_2)$ (1, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 521 \text{ nm}$).

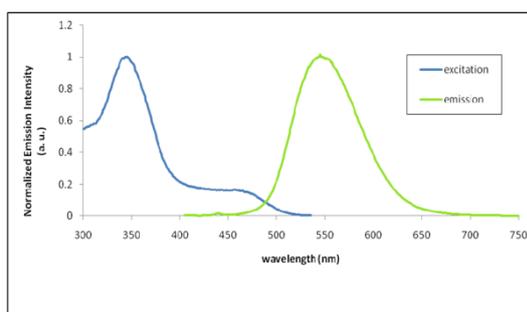


Figure S6. Excitation and Emission Spectra of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{NTol}_2)$ (2, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$).

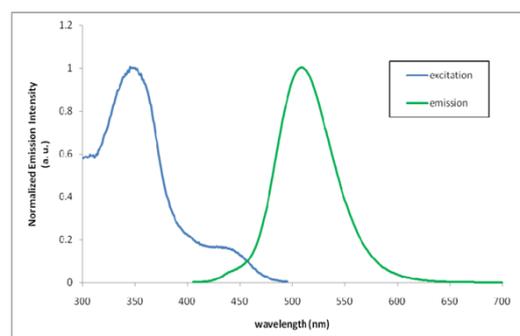


Figure S8. Excitation and emission spectra of $(\text{PTol})_2\text{Cu}(\text{NPh}_2)$ (4, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 509 \text{ nm}$).

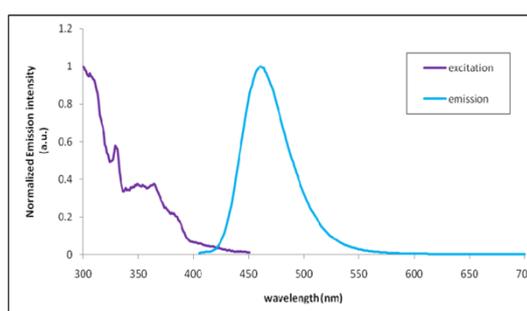


Figure S11. Excitation and emission spectra of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{cbz})$ (7, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 461 \text{ nm}$).

K. J. Lotito, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3690.

1 (Figure S5) と 2 (Figure S6) を比較すると、アミン側で Ph 基を Tol 基に変えると若干吸収できる波長が伸びることが分かります。このことから、カルバゾールを用いた際にも、その 3 位と 6 位に Me 基を導入することで吸収できる波長が伸びる可能性があると考えました。

ただ、Science 2012 で用いられていた錯体に関しては、上図 7 の錯体でトリフェニルホスフィンをトリ-*p*-トリルホスフィンに変えたものを用いています。1 と 4 (Figure S8) を比較すると、吸収できる波長が少し短くなっていることから、Science 2012 で用いられていた錯体に関しては 7 と比較して吸収できる波長が短くなっている可能性もあります

(2012 Science の錯体に関して、なぜそのような構造を選択したのかはよく分かりませんでした。またその光物性についてもデータが見当たりませんでした)。

また、アミン部分をカルバゾールに変えると、吸収できる波長は短くなることがわかりま

す (cf. Figure S11)。

カルバゾールリガンドの利点としては、ジフェニルアミンと比較して構造が rigid なため、励起状態の寿命が伸びることが挙げられます (ここでは、他のジフェニルアミンをリガンドとして用いた場合と比べて4倍になっています)。そもそもこの論文で報告されている錯体に関してはいずれも励起状態の寿命が μs オーダーであり、よく用いられる Ir や Ru の光触媒と比較すると長くなっていることから、この錯体では吸収できる波長というよりも励起状態の寿命が重視されている可能性があると考えています。

リガンドの種類によって役割が変わる根拠、ジホスフィン錯体ではカップリングが行かない理由は？

リガンドの種類によって役割が変わる具体的な根拠についてはよくわかりませんでした。ジホスフィン錯体でカップリングが行かない理由としては、二つの触媒サイクルが交わるところで電子移動、またはリガンド交換が起こることにより、この系では2価の銅錯体でかつホスフィンが配位している状態の錯体がほとんど存在し得ないためであると考えました。

Nature 2021 で、キラルジアミンリガンドはどのような機構でカップリングを促進する？

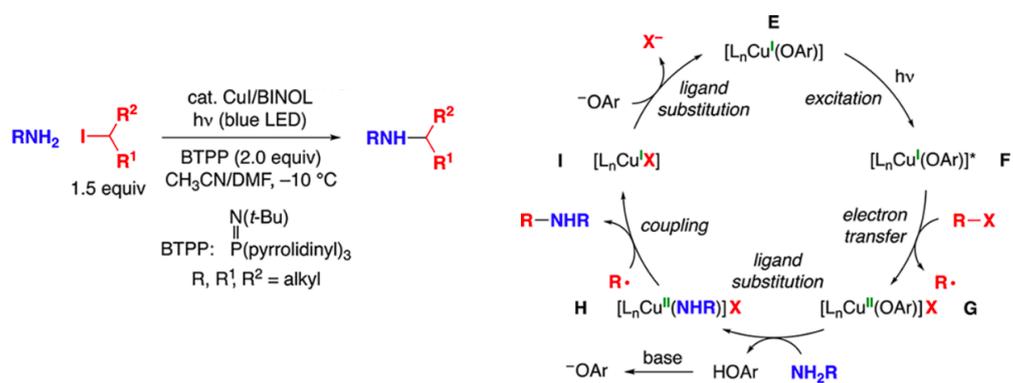
カップリングを促進する機構はよくわかりませんでした。Fu のグループでは同様なキラルジアミンリガンドを用いて Ni 触媒による C-C 結合形成反応の開発をよく行っているようなので、これがこのようなりガンドを用いたきっかけとして考えられると思います。

cf) B. Saito, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6694.

Z. Lu, A. Wilsily, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8154.

Nature 2021 でフェノキシの役割は何でしょう？光吸収？

脂肪族アミンを基質として同様に C-N カップリングを行った報告では、 ^-OPh が Cu に配位することで錯体が可視光により励起されています。



J. C. Peters, G. C. Fu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17707.

これを元に、今回のリガンドとしてフェノキッドを利用したと考えられます。