# 光による C-Te 結合開裂を利用した芳香族化合物のアルキル化に関する研究

Study on the alkylation of aromatic compounds using photochemical C-Te bond cleavage

○齋藤雅史<sup>1</sup>, 早川麻美子<sup>2</sup>,青山忠<sup>2</sup>,大内秋比古<sup>2</sup> \*Masashi Saito<sup>1</sup>, Mamiko Hayakawa<sup>2</sup>, Tadashi Aoyama<sup>2</sup>, Akihiko Ouchi<sup>2</sup>

Abstract: An environmentally friendly method was developed for the alkylation of aromatic compounds using photochemical C-Te homolytic bond cleavage of alkyl aryl tellurides. The tellurides were used as an efficient alkyl radical precursor.

#### 1. 緒言

芳香環へのアルキル化は有用な有機反応で、カルボカチオン経由の Fridel-Crafts アルキル化反応は現在でも工業的に 利用されている. それに対し、アルキルラジカルを用いた報告は少なく、そのほとんどは低収率であった. しかしハロ ゲン化アルキル水銀<sup>11</sup>や有機スズ化合物<sup>121</sup>への光照射により生成するアルキルラジカルを用いた芳香族化合物のアルキ ル化により良好な収率でモノ置換体の選択的な生成、および芳香環に電子求引性基(-CHO、-CN)を有する場合にも反応 が進行するようになった.しかし、これらの合成法に用いられる水銀や(Bu<sub>3</sub>Sn)2 は有毒であり、反応には長時間を要す るという欠点を有している. PhTe.

2009 年に酸素存在下で、アルキルアリールテルリドに太 陽光を照射することにより効率よくアルキルラジカルを生



結果及び考察

まず反応条件を確定するためにキセノンランプを光 源に用い, n-octyl phenyl telluride (1a)と benzene (2a)を含 む溶液の光反応(Scheme 2)により n-octylbenzene (3a)を 高収率で得るための最適反応条件の検討を行なった.

<u>2.1.GC 及び HPLC 分析によるキャリブレーション</u>

1a の光反応で予想される生成物 2a, 3a, n-octane, 1-octene, 1-octanal, 1-octanol, biphenyl, n-hexadecane, diphenyl telluride, diphenyl ditelluride, dioctyl telluride, dioctyl ditelluride の GC および HPLC 分析条件を確定し、 その分析条件を用いて GC 及び HPLC 分析により各化 合物の相対感度を求めた(Table 1, Table 2). 得られた相 対感度は光反応後の生成物の収率を算出し、 マスバラ



yield: 76 %

Table 1. GC analysis of expected products

|                    |                                    | 1                   |                                    |
|--------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| substrate          | retention time (min) <sup>a)</sup> | peak area (1.00 mM) | relative sensitivity <sup>b)</sup> |
| 2a                 | 6.460                              | 25249               | 0.413                              |
| 1-octene           | 13.841                             | 31275               | 0.512                              |
| <i>n</i> -octane   | 14.327                             | 33355               | 0.546                              |
| 1-octanal          | 19.920                             | 27643               | 0.453                              |
| 1-octanol          | 21.509                             | 25713               | 0.421                              |
| biphenyl           | 27.398                             | 51384               | 0.841                              |
| -3a -              | 28.673                             | 61091               | 1.000                              |
| n-hexadecane       | 30.476                             | 68330               | 1.119                              |
| diphenyl telluride | 33.126                             | 45360               | 0.743                              |
| ์ 1ิล              | 35.933                             | 122855              | 0.622                              |
| dioctvl telluride  | 39.024                             | 6946                | 0.114                              |

a) GC [capillary column, INERT CAP-1](30 m, 0.25 mmID, 1.5 µm thickness)] Analysis condition: injection: 0.3  $\mu$ L, carrier gas: N<sub>2</sub> (22 mL/min, 100 kPa), GC oven temperature: 50 °C for 10 min, 50-250 °C (10 °C/min), 250 °C for 20 min. b) Based on 3a (1.00 mM).

ンスから波長効果,溶媒効果,反応時間及び当量数を検討し最適反応条件を見出すために用いる.

また溶液中において, diphenyl ditelluride と dioctyl ditelluride との不均化反応が進行し, n-octylphenyl ditelluride が生成す ることが高分解能 LCMS(APCI)分析により明らかとなった(Scheme 3). 従って光反応生成物の分析ではこの不均化反応 生成物も含めて定量する (Table 3).

1:日大理工・院(前)・応化、CST., Nihon-U. 2:日大理工・教員・応化、CST., Nihon-U.

## 2.2. テルリド(1a)の紫外可視吸収スペクトル

Figure 1 に 1a の UV-VIS スペクトルを示す. C-Te 結合の n-σ\*遷移由来の吸収帯(310-370 nm)が検出さ れた.<sup>[4]</sup> 1a への最適照射波長を決定するため,得られ た吸収スペクトルをもとにScheme 2の光反応では紫 外分光フィルターを用いて光の波長の効果を検討す ることとした.

#### 2. 3. テルリド(1a)の光反応

異なる紫外分光フィルター(UV-29, UV-31, UV-33, WG280, WG320)を用いて, **2a** を溶媒として光反応の 予備実験を行った(Table 4). 吸収が小さい n-σ<sup>\*</sup>吸収帯 (310-370 nm,)に UV-33, WG320, UV-31 を, 短波長側 のπ-π<sup>\*</sup>吸収帯<sup>[5]</sup>(245-310 nm)に UV-31, UV-29, WG280 を用いて光照射し反応を行ったところ, いずれの紫 外分光フィルターを用いた光反応の場合も **1a** の変

換率が70%程度であり、低収率(<1%)ではあるが3aの生成が確認 された.この反応では1-octeneが50%程度得られており、これは1a の四中心反応<sup>16</sup>により生成したと考えられる(Scheme 4).現在のと ころGC及びHPLC分析により求めた生成物の収率の再現性が得 られていないため、今後は再現性の確認と、3aの収率向上を図る.

Scheme 4. Four centered reaction of 1a

# 3. 結言

1a と 2a の光反応生成物の収率を 決めるために,各生成物の GC と HPLC 分析の相対感度を決定した. 予備実験により,1a の光反応におけ る照射波長の効果について検討し たところ,原料変換率は同程度(ca. 70%)であり,3a は低収率(<1%)であ るが得られることが判った.

## Table 4. Yield of products

| a)                     | wave   | cutoff                     | conver        | yield (%) <sup>b)</sup> |                |                |          |    |                   |                       |                         |      |
|------------------------|--------|----------------------------|---------------|-------------------------|----------------|----------------|----------|----|-------------------|-----------------------|-------------------------|------|
| run ", -length<br>(nm) | filter | -sion<br>(%) <sup>b)</sup> | 1-oct-<br>ene | <i>n</i> -octane        | 1-octa-<br>nal | 1-octa-<br>nol | biphenyl | 2  | n-hexa-<br>decane | diphenyl<br>telluride | diphenyl<br>ditelluride |      |
| 1                      | > 330  | UV-33                      | 70 (76)       | 45                      | 21             | 0              | 0        | 13 | 0.2               | 0                     | 12 (10)                 | (24) |
| 2                      | > 320  | WG320                      | 69 (74)       | 42                      | 21             | 0              | 0        | 11 | 0.2               | 0                     | 11 (8)                  | (19) |
| 3                      | >310   | UV-31                      | 74 (75)       | 44                      | 14             | 0              | 0        | 10 | 0.2               | 0                     | 9 (8)                   | (17) |
| 4                      | >290   | UV-29                      | 69 (75)       | 54                      | 27             | 0              | 0        | 15 | 0.3               | 0                     | 11(8)                   | (18) |
| 5                      | >280   | WG280                      | 66 (74)       | 53                      | 30             | 0              | 0        | 15 | 0.3               | 0                     | 13 (8)                  | (16) |

a) Photolysis condition, substrate: **1a** (0.20 mmol) in benzene, light source: 500 W xenon short-arc lamp fitted with a 15 cm water filter (15 mWcm<sup>-2</sup>) and a UV cut-off filter,  $N_2$  atmosphere, room temp. Reactions were conducted using a quartz cylindrical cell (diameter: 3 cm). b) Yields of the products are based on the consumed starting material and determined by GC analyses. The yields in parentheses and those determined by HPLC analyses.

#### 4. 参考文献

[1] Russell, G A.; Chen, P; Kim, B. H.; Rajaratnam, R.: "Homolytic Base-Promoted Aromatic Alkylations by Alkylmercury Halides", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.119, No.38, pp8795-8801, 1997. [2] Wang, C.; Russell, G A.; Trahanovsky, W. S.: "Homolytic Base-Promoted Aromatic Alkylations by Alkyl Halides", *J. Org. Chem.*, Vol.63, No.26, pp9956-9959, 1998. [3] Ouchi, A.; Hyugano, T.; Liu, C.: "Sunlight Oxidation of Alkyl Aryl Tellurides to the Corresponding Carbonyl Compounds: A New Carbonyl Precurser", *Org. Lett.*, Vol.11, No.21, pp4870-4873, 2009. [4] Yamago, S.; Ukai, Y.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y.: "Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization Initiated by Direct C-Te Bond Photolysis", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.131, No.6, pp2100-2101, 2009. [5] Jaffe, H. H.; Orchin, M. *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*; Jhon Willey & Sons: New York, pp247-259, 1962. [6] Pola, J.; Ouchi, A.: "UV laser-induced photolysis of diethyl selenium and diethyl tellurium: extrusion of selenium and tellurium via molecular elimination of ethane", *J. Organomet. Chem.*, Vol.629, No.1-2, pp93-96, 2001.

| Table 2. HPLC analysis of expected products |                                    |                     |                                    |  |  |
|---|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|--|--|
| substrate                                   | retention time (min) <sup>a)</sup> | peak area (1.00 mM) | relative sensitivity <sup>b)</sup> |  |  |
| 2a  | 3.370                              | 15563               | 0.726                              |  |  |
| biphenyl                                    | 4.230                              | 1972199             | 96.6022                            |  |  |
| diphenyl telluride                          | 5.140                              | 676187              | 33.121                             |  |  |
| 3a  | 14.046                             | 20416               | 1.000                              |  |  |
| 1a  | 16.662                             | 315002              | 15.429                             |  |  |
| dioctyl telluride                           | 87.129                             | 65974               | 3.232                              |  |  |

a) LC [RP-8e column (250 mm, 4 mmID), fitted with UV detector (detected at 254 nm)]. Analysis condition: injection: 5.0  $\mu$ L, H<sub>2</sub>O:MeCN (15:85) (1 mL/min). b) Based on **3a** (1.00 mM).

# $CH_3(CH_2)_7TeTe(CH_2)_7CH_3 + PhTeTePh \xrightarrow{hv, r.t.} CH_3(CH_2)_7TeTePh$

Scheme 3. Disproportionation of ditellurides

Table 3. HPLC analysis of disproportionation products

| substrate                 | peak area (0.5 mM) <sup>a)</sup> | peak area <sup>b)</sup> | relative sensitivity $^{\rm b,c)}$ |
|---------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| diphenyl ditelluride      | 1131976                          | 582792                  | 110.3022                           |
| n-octylphenyl ditelluride |                                  | 548580                  | 108.4143                           |
| dioctyl ditelluride       | 140505                           | 27902                   | 13.6924                            |

a) Before disproportionation. LC [RP-8e column (250 mm, 4 mmID), fitted with UV detector (detected at 254 nm)]. Analysis condition: injection: 5.0  $\mu$ L, H<sub>2</sub>O:MeCN (15:85) (1 mL/min). b) After disproportionation. c) Based on **3a** (0.5 mM).



Figure 1. Absorption spetra of 1a. Concentration =  $1.0 \times 10^{-5}$  M in *n*-hexane, optical path = 10 mm