

N-17

Diphenyl ditelluride と還元剤を用いたハロゲン化アルキルの光還元

Photoreduction of alkyl halides using diphenyl ditelluride and reductants

○島田祐輔¹, 富田航平², 早川麻美子³, 青山忠⁴, 大内秋比古⁴Yusuke Shimada¹, Kouhei Tomita², Mamiko Hayakawa³, Tadashi Aoyama⁴, Akihiko Ouchi⁴

Reduction of halogens is an important mention for functional group. transformation in organic synthesis.

The reduction of the alkyl halide has been activity studied, particularly using Bu_3SnH . However, this reaction had several problems, such as high pressure, long reaction time, and using toxic Bu_3SnH .

We On the other hand, Photoreduction of alkyl halides using diphenyl ditelluride and reducing agents. The reaction proceed under room temperature without using harmful reagents.

還元は有機合成における官能基変換で重要な要素の1つであり、中でもハロゲン化物の還元反応は合成化学的にも重要な反応である。ハロゲン化アルキルの還元反応は多数報告されており、1989年にRahmらは Bu_3SnH を用いた還元反応を報告した。しかしこの反応は高圧、長時間という厳しい反応条件を要すると共に高い毒性を有する Bu_3SnH を用いるという問題があった。^[1] これらの問題を解消した手法として、2014年にScaianoらは毒性が低い光触媒としてsexithiopheneを用いた光還元反応を報告したが、しかしこの反応は反応後に光触媒の分離が必要であった。^[2]

一方2009年に酸素存在下で、アルキルアリアルテルリドに太陽光を照射することにより対応するアルデヒドが良好な収率で得られることが報告された。^[3] この反応は光照射によりアルキルラジカルが生成し、これが酸素と反応して進行したと考えられ、毒性が高い試薬が不要で、光の波長を選択することにより官能基に影響を与えずに反応が進行する利点があった。^[3] 本研究ではハロゲン化アルキルをジフェニルジテルリドと還元剤を用いる室温での光還元反応について検討した。

反応は石英製円筒型反応容器にEtOHを10 mL、1-bromooctane[1]を0.02 mmol、ジフェニルジテルリド[5]を0.01 mmolおよび還元剤として2 eq. Bu_4NBH_4 を入れた混合物に対し、Xe lampによる光照射を行った。その結果反応溶液を0.5 h 攪拌した後光照射を1 h 行ったときに1-bromooctaneが効率よく高い反応し、目的物の1-octene[3]は80%と高収率で得られた。

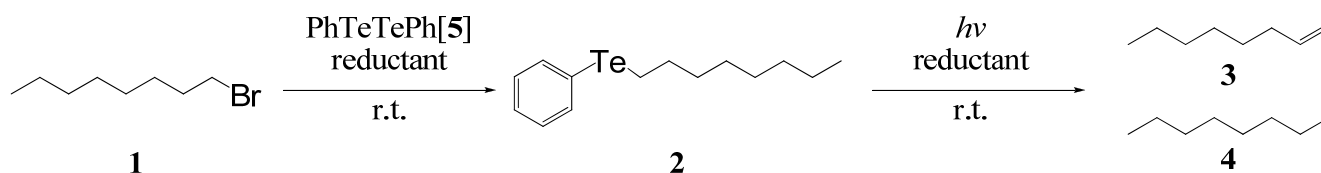


Figure 1. Reduction of alkyl halide using diphenyl ditelluride and reductant

参考文献

[1] A. Rahm, R. Amardeli, M. Degueil-Castaing, *J. Org. Chem.*, **1989**, *371*, C4-C8.

[2] C. D. McTienan, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *ACS. Catal.*, **2014**, *4*, 4034-4039.

[3] A. Ouchi, T. Hyugano, C. Liu, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4870-4873.

1 : 日大理工・院 (前)・応化, CST., Nihon-U. 2 : 本学部卒業生・応化, CST., Nihon-U. 1 : 日大理工・院 (後)・応化, CST 4 : 日大理工・教員・応化, CST., Nihon-U.