

太陽光と DTBP を用いたラジカル的 C-C 結合の構築

C-C bond formation using sunlight and DTBP by a radical process

○早川麻美子¹, 内田滉², 山田竜聖², 青山忠³, 大内秋比古³*Mamiko Hayakawa¹, Kou Uchida², Ryuusei Yamada², Tadashi Aoyama³, Akihiko Ouchi³

C-C bond formation has been actively studied in organic synthesis. Radical addition of alcohols to olefins using heat or light is one of such reactions. Thermal reactions generally require high temperature, which often accompanied by various unfavorable side reactions, or the use of hazardous elements. On the other hand, photochemical reactions are generally carried out at room temperature, but using additives such as ketones that have to be removed after the reaction.

To overcome these disadvantages, we have recently reported a C-C bond formation by a photochemical radical addition of alcohols to olefins using peroxides and sunlight irradiation at room temperature. We report here an application of this reaction to alcohols/cyclic ethers/acetals, to extend the applicability of the reaction, and also using sunlight as a light source.

有機合成において C-C 結合の形成についての研究が多く行われてきた. . . その中に熱や光を用いたオレフィンへの炭素ラジカル付加がある. 従来の熱反応は高温で行われるため多くの副反応が起こることや毒性の高い元素を使用する必要があった^[1]. 一方光反応では, 室温で反応が進行するので, 高温で行う熱反応に比べてより環境に優しいプロセスといえる. しかし, 従来の C-C 結合形成の光反応では, 市販されていないタングステン酸触媒を用いたり, 炭素ラジカルを発生するために使用したケトンを経後に除去したり, 長い光照射時間を必要とするなどの問題があった^[2]. 我々はこれらの問題を解決するために, *t*-Bu₂O₂ (DTBP)を用いたアルコールとオレフィンへの Xe ランプによる光照射による効率の良い C-C 結合形成法を開発し^[3], さらにこの反応が太陽光で効率よく進行することを明らかにした. 本研究では, さらに種々のアルコール/環状エーテルを用いた反応の適用範囲拡大について検討した (Figure 1).

反応は, pyrex 製ナスフラスコにアルコール/環状エーテル/環状アセタール 10 mL, オレフィン 0.20 mmol, および, DTBP 0.10 mmol を入れた混合物に対し, 太陽光照射を行った. THF のジメチルマレイン酸への付加の場合は太陽光照射時間 4 時間でオレフィンが完全に消費され, 目的物が *syn* 体 62%, *anti* 体 34% と高収率で得られた. 他のアルコール/環状エーテル/環状アセタールとオレフィンを用いた反応も効率よく進行した.

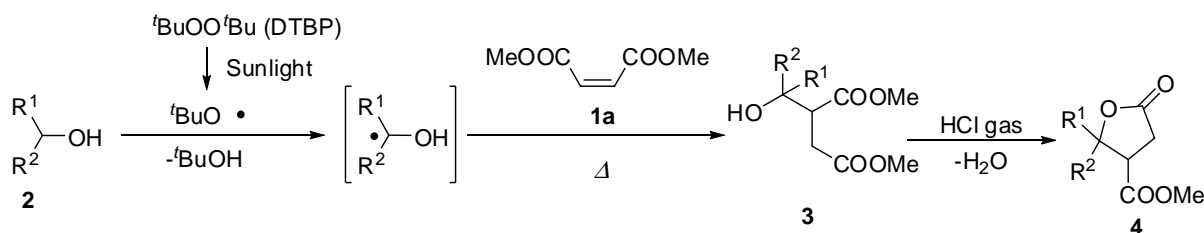


Figure 1. Sunlight addition of alcohols (2) to dimethyl maleate (1a) using DTBP.

参考文献

- [1] (a) W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, "The Peroxide- and Light-induced Additions of Alcohols to Olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 450. (b) D. L. Boger, R. J. Mathvink, "Acyl Radicals: Intermolecular and Intramolecular Alkene Addition Reactions", *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 1429.
- [2] W. Zhou, P. Qian, J. Zhao, H. Fang, J. Han, Y. Pan, "Metal-Free Oxidative Functionalization of C(sp³)-H Bond Adjacent to Oxygen and Radical Addition to Olefins", *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 1160. (b) D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, "Tetrabutylammonium Decatungstate-Photosensitized Alkylation of Electrophilic Alkenes: Convenient Functionalization of Aliphatic C-H Bonds", *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4153.
- [3] A. Ouchi, C. Liu, M. Kaneda, T. Hyugano, "Photochemical C-C Bond Formation between Alcohols and Olefins by an Environmentally Benign Radical Reaction", *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, *115*, 3807.

1 : 日大理工・応化, CST., Nihon-U. 2 : 本学部卒業生・応化, CST., Nihon-U. 3 : 日大理工・教員・応化, CST., Nihon-U.