

## ハロゲン結合を利用したアリールラジカルを経由するヨウ化アリールの光還元反応の開発

(岐阜薬大<sup>1</sup>) ○木村 健太郎<sup>1</sup>・山口 英士<sup>1</sup>・伊藤 彰近<sup>1</sup>

Development of Photoreduction of Aryl Iodide via Aryl Radicals through Halogen-Bonding Interaction (<sup>1</sup>Gifu Pharmaceutical University) ○Kentaro Kimura,<sup>1</sup> Eiji Yamaguchi,<sup>1</sup> Akichika Itoh<sup>1</sup>

Aryl radicals are highly reactive and versatile active species in organic synthesis; however, the generation of aryl radicals typically requires harsh reaction conditions or the use of expensive reagents. In this study, we achieved aryl radical generation using only inexpensive reagents by photoirradiation of aryl iodide under mild conditions.

As a result of our investigations, various aryl iodides in THF with Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and photoirradiation with UV or VIS LED provided the corresponding reduction products in moderate to excellent yields. Detailed control experiments revealed that aryl radicals were formed as intermediates and that the hydrogen source was THF. Furthermore, we applied this innovative method for the generation of aryl radicals to various molecular transformation.

**Keywords :** Photoreaction; Photodehalogenation; Halogen-Bonding Interaction

アリールラジカルは反応性に富み、有機合成において汎用性の高い活性種である。このようなアリールラジカルを生成するために、ハロゲン化アリールが入手容易で有用な前駆体として注目されている。しかしながら、ハロゲン化アリールからアリールラジカルを生成するためには高温・強塩基といった過酷な反応条件や、遷移金属触媒やフォトレドックス触媒といった高価な試薬が必要であった。そのような背景において我々は、弱塩基の存在下、ヨウ化アリールへの光照射によりアリールラジカルが生成することを見出した。詳細な反応条件最適化の結果、THF 溶媒中、1 当量の炭酸セシウムを加え、紫外から可視領域の波長を持つ 3 W の LED の光照射により、種々のヨウ化アリール類から対応する還元体が中程度から良好な収率で得られた。また、詳細なコントロール実験により、本反応においてアリールラジカルが中間体として生成していること、還元体における水素源が THF であることを解明した。さらに、アリールラジカルの生成法として画期的な本手法をさまざまな分子変換反応へと展開することに成功した。

