

ハロゲン結合を利用したヨウ化アリの光還元反応の開発

(岐阜薬大¹) ○木村 健太郎¹・山口 英士¹・伊藤 彰近¹

Development of Photoreduction through Halogen-Bonding Interaction (¹Gifu Pharmaceutical University) ○Kentaro Kimura,¹ Eiji Yamaguchi,¹ Akichika Itoh¹

Previously reported photoreduction of aryl halides are based on reductive cleavage of C–X bond leading to aryl radicals by means of photoredox catalysis. On the other hand, our laboratory has achieved the development of various functionalizations *via* photochemical activation of carbon–halogen bonds under light irradiation conditions by adding phenols and amines as halogen-bonding acceptors.

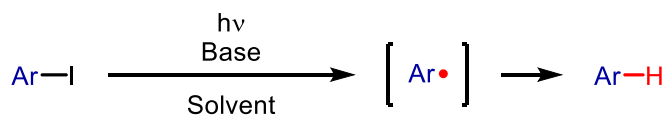
In contrast, we found that by utilizing the halogen-bonding interaction between aryl halide and solvent, aryl radicals are generated by photo irradiation. In this study, we applied this method to the reduction of aryl iodide to enable a simple aromatic dehalogenation reaction without any photoredox catalysts or transition metals.

As a result of the investigations, various aryl iodides in THF as a solvent with 3 equivalents of base and photoirradiation with UV or VIS LED provided the corresponding reduction products in moderate to good yields.

Keywords : Halogen-Bonding Interaction; Photoreaction; Photodehalogenation

ハロゲン化アリの光還元反応の従来法の多くは、フォトレドックス触媒を用いた一電子還元続くアリールラジカルの発生を介するものである。一方、当研究室ではこれまでにフェノール類やアミン類をハロゲン結合アクセプターとして添加することで、光照射条件下、炭素–ハロゲン結合の光化学的な活性化を介した様々な官能基化反応の開発を達成している。

このような背景の中、演者はハロゲン化アリールと溶媒のハロゲン結合相互作用を利用することで、光照射によってアリールラジカルが発生することを見出した。さらに、本反応をヨウ化アリの還元反応に適用することで、フォトレドックス触媒や遷移金属を用いない、簡便な操作による芳香族脱ハロゲン化反応を可能とした。すなわち、種々のヨウ化アリール類を THF 溶媒中、3 当量の塩基を加えて、紫外から可視領域の波長を持つ LED の光を照射することで、中程度から良好な収率で対応する還元体を得ることに成功した。



- Room temperature
- Transition metal-free
- Without photoredox catalysts
- Broadly applicable to functionalized and heterocyclic aromatic compounds