

9-フルオレノール触媒による芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応

(京大院工) ○小池 慈人・柏原 美勇斗・中尾 佳亮

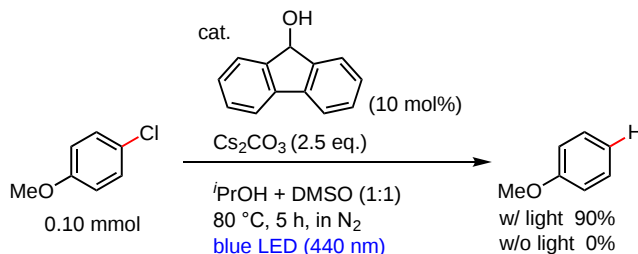
Dehalogenation of Aryl Halides by 9-Fluorenol Catalysis (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Shigeto Koike, Myuto Kashiara, Yoshiaki Nakao

Organocatalysts are generally advantageous compared to transition metal catalysts in respect to cost, toxicity, and ease of handling. Despite their applications in environmentally friendly processes, however, there are only limited reports of organocatalysts involved in reversible electron transfer steps, especially in reductive transformations.¹⁾ Our research group has previously demonstrated the catalytic reducing activity of simple 9-fluorenol in radical generation from nitroalkanes.²⁾ In this study, we have discovered that photoexcitation of the active species derived from 9-fluorenol significantly enhances the reducing power, enabling reductive dehalogenation of less reactive chloroarenes. Under blue light irradiation (440 nm), the reaction of *p*-chloroanisole with 9-fluorenol (10 mol%) and cesium carbonate (2.5 eq.) in a mixed solvent of isopropyl alcohol and DMSO at 80 °C afforded the dehalogenated product anisole in 90% GC yield.

Keywords: 9-Fluorenol; Photoredox Catalyst; Visible Light; Single-Electron Reductant; Dehalogenation

有機触媒は、一般に安価、低毒性、取り扱いが容易であるといった利点を有し、環境調和型プロセスでの利用が期待されている。しかし、遷移金属に比べて可逆的な電子の授受が進行しにくいいため、特に有機還元触媒の報告は非常に少ない¹⁾。我々の研究室ではこれまでに、9-フルオレノールが一電子還元剤としてニトロアルカンからのアルキルラジカルの生成を触媒することを報告している²⁾。9-フルオレノールは、穏和な条件で用いられる有機還元触媒として有力であるが、その還元力は比較的強く、より広範な還元反応に適用するためには還元力の向上が必要であった。本研究では、9-フルオレノールから生じる触媒活性種を光励起することで、酸化力の低いクロロアレーンの還元的脱ハロゲン化が進行することを見つけた。

実際に、9-フルオレノール (10 mol%) 及び炭酸セシウム (2.5 eq.) の存在下、*p*-クロロアニソールをイソプロピルアルコール/DMSO 共溶媒中 80 °C で青色光 (440 nm) を照射しながら反応させたところ、脱ハロゲン化体であるアニソールが GC 収率 90% で得られた。光照射をしなかった場合、目的物は全く得られなかったことから、可視光励起により還元力が向上していることが分かった。



1) S. Rohrbach, R. S. Shah, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11454.

2) M. Kashiara, K. Kosaka, N. Matsushita, S. Notsu, A. Osawa, Y. Nakao, *Synlett* **2023**, 34, 1482.