

アザボリン光触媒を用いるアルデヒドの空気酸化反応の開発

(茨大院理工) ○楊 沛源・吾郷 友宏・近藤 健

Aerobic Photooxidation of Aldehydes Catalyzed by Azaborine

(Department of Materials Science and Engineering, Ibaraki University)

○Peiyuan Yang, Tomohiro Agou, Masaru Kondo

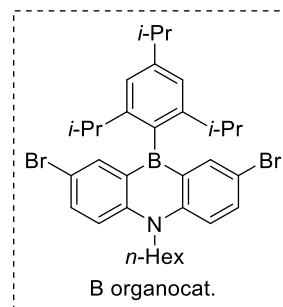
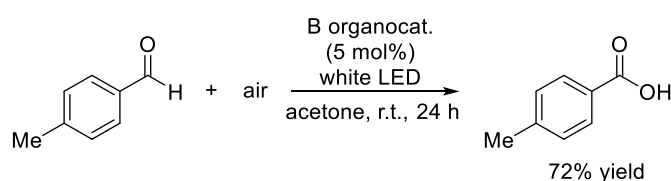
Although oxidation of aldehydes to carboxylic acids is one of fundamental reactions, stoichiometric amount of toxic metal oxidants or explosive peroxides are often used. In contrast, aerobic catalytic photooxidation of aldehydes has attracted attention as a more environmentally friendly method. However, an expensive transition-metal photocatalyst and/or toxic acetonitrile solvent have been conventionally utilized for this transformation. Thus, aerobic organocatalytic photooxidation in a greener solvent is highly demanded in terms of green sustainable chemistry.

In our previous work, we reported aerobic photooxidation of triarylphosphines and thioanisoles catalyzed by dibenzo-fused 1,4-azaborine (DBAB), which is one of useful light-emitting compounds¹⁾. Here, we develop the aerobic photooxidation of aldehydes using the DBAB catalyst and a greener solvent. Under irradiation by white LED, the photooxidation of *p*-tolualdehyde in acetone afforded *p*-toluic acid in 72% yield. Moreover, when we examined aerobic photooxidation of a variety of aldehydes, the corresponding carboxylic acids were obtained in good yields.

Keywords : Boron; Carboxylic Acids; Organocatalyst

アルデヒドの酸化によるカルボン酸の合成は重要な反応の1つであるものの、高毒性の金属酸化剤や爆発性の高い過酸化物が用いられることも多い。より環境にやさしい手法として、光触媒によるアルデヒドの空気酸化が注目を集めている。しかし、既存の方法では貴金属触媒や毒性の高いアセトニトリルを用いることが多いため、グリーンサステナブルケミストリーの観点から低毒性溶媒中で有機分子光触媒を用いる手法の開発が求められている。

最近、我々は有機発光体の一つである Dibenzo-fused 1,4-azaborine を有機分子光触媒に用いることで、トリアリールホスフィンやチオアニソールの空気酸化が温和な条件下で進行することを報告した¹⁾。今回、我々はアザボリン光触媒によるアルデヒドの空気酸化の開発を行った。白色光照射下、アセトン中において室温で *p*-トルアルデヒドの空気酸化を検討したところ、72%収率で *p*-トルイル酸が得られた。また、様々な置換基を有する基質においても目的のカルボン酸が良好な収率で得られた。



1) M. Kondo, T. Agou, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 5001.