## 含硫黄四環式化合物を有機光触媒として用いたトルエン誘導体の 酸化

(早大先進理工¹) ○秋野 美佳¹・関根 彩人・伊藤 守¹・柴田 高範¹ Sulfur-Containing Tetracyclic Compounds as Organic Photocatalysts for Oxidation of Toluene Derivatives (¹School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○ Mika Akino,¹ Ayato Sekine, Mamoru Ito,¹ Takanori Shibata¹

We reported that the reaction of 1,8-diynes with a diarylthioether moeity in the presence of a nickel catalyst where tetracyclic compounds containing thiopyran rings were obtained by  $C(sp^2)$  –S bond activation followed by successive insertion of two alkynes. When we measured the photophysical properties of the new sulfur-containing tetracyclic compounds, they showed a relatively strong absorption at the visible region. Thus, we investigated their functionality as photocatalysts using the aerobic oxidation of the benzylic position as a model reaction. When toluenes were irradiated by blue LED in the presence of a catalytic amount of the sulfur-containing compounds, the methyl group was selectively oxidized to aldehydes.

Keywords: Organic photocatalyst; Oxidation; Sulfur-containing heterocycles; Aldehydes

当研究室は、ニッケル触媒存在下、ジアリールチオエーテル架橋を有する 1,8-ジインを反応させたところ、 $C(sp^2)$ -S 結合活性化と続く 2 つのアルキンの連続的な挿入によりチオピラン環を含む四環式化合物が得られることを報告した  $^{1}$ )。

上記の新規な含硫黄四環式化合物の光基礎物性を測定する中で、可視領域に比較的強い吸収帯があることに着目し、ベンジル位の空気酸化をモデル反応として、光触媒としての機能性を調査した。実際に、含硫黄化合物を触媒量加えた系に青色 LED を照射したところ、トルエン類のメチル基が酸化され対応する芳香族アルデヒドが得られた。

Up to >99% NMR yield

1) T. Shibata, A. Sekine, M. Akino, M. Ito, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9048-9051.