炭素―酸素結合開裂を経る光触媒ラクトン化反応開発

(山口大工¹・日本工大工²) ○吉田 燦友¹・中島 悠成¹・小池 隆司²・西形 孝司¹ Photocatalyzed lactonization via C-O bond cleavage (¹Graduate School of Engineering, Yamaguchi University, ²Graduate School of Engineering, Nihon University) ○Akitomo Yoshida,¹ Yusei Nakashima,¹ Takashi Koike,² Takashi Nishikata¹

Generations of carbon radicals from C-halogen bond activation are well-known process, whereas the corresponding C-O bond activations are rare due to their strong bonding energy. In this research, we found that our photocatalyst system efficiently activated C-O bonds of alpha-benzoylesters to generate tertiary alkyl radicals, in which lactonizations successfully occurred in the presence of olefins. Using BDB as a photocatalyst for the reaction of styrene with ester under irradiation of 18W 365 nm LED at room temperature for 24 h afforded the lactonization product in 85 % yield.

Keywords: quaternary carbon center; tertiary alcohol; C-O cleavage

炭素-ハロゲン結合を活性化し、対応するラジカル種を生成する反応が多く報告されている一方で、炭素-酸素結合活性化を経由するラジカル反応は結合エネルギーの高さから困難である。 $^{1),2)}$ 今回我々は、 α ベンゾイルエステルを光触媒条件で活性化し、対応する第三級アルキルラジカル種を生成し、オレフィンとのラクトン化に利用することに成功した。実際にスチレンとエステルを光触媒存在下で 365 nm の可視光を 24 時間照射するとラクトン化生成物が 85%の収率で得られた。

- 1) Nickel-catalyzed formation of quaternary carbon centers using tertiary alkyl electrophiles Hegui Gong. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 4162
- 2) Metal-catalyzed activation of ethers via C-O bond cleavage: a new strategy for molecular diversity Ruben Martin. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 8081