

光照射によって誘起されるアルコールのハロゲン化アリールによる直接 α -アリール化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○青木 航平¹・田中 勝大¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

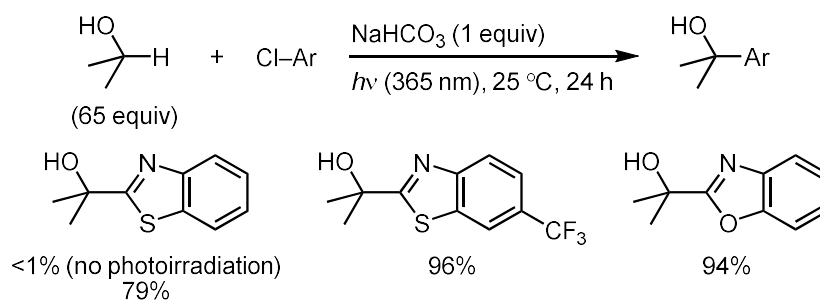
Photo-Induced Direct α -Arylation of Alcohols with Aryl Halides (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kohei Aoki,¹ Shota Tanaka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already reported the direct α -arylation of alcohols with aryl halides via homolytic aromatic substitution in the presence of a small amount of di-*tert*-butyl peroxide as a radical initiator. Here the direct α -arylation of alcohols was found to proceed by ultraviolet irradiation instead of the use of the peroxide.

Keywords: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Homolytic Aromatic Substitution; Photoirradiation

我々は既に、ラジカル開始剤として少量の *t*-BuOO*t*-Bu 存在下でのハロゲン化アリールを用いるアルコールの直接 α -アリール化反応を報告している¹⁾. 反応は、*t*-BuO $\cdot$ によるアルコールの α -水素引き抜きによって生じた α -ヒドロキシアルキルラジカルのハロゲン化アリールに対する付加とそれに続くハロゲン原子の脱離からなる芳香族ラジカル置換 (HAS) 機構で進行する. 今回我々は、塩基存在下で紫外光を照射するだけで、アルコールの直接 α -アリール化が進行することを見つけたので報告する.

遮光条件下 2-プロパノール (65 当量) を基質兼溶媒として、炭酸水素ナトリウム (1 当量) を塩基として用いて 2-クロロベンゾチアゾールと 25 °C で 24 時間反応させても 2-プロパノールの α -アリール化体は全く得られないが、ここに 365 nm の光を照射したところ、 α -アリール化体が収率 79% で得られた. 本反応には、例えば、トリフルオロメチル基を持つベンゾチアゾールに加え、ベンゾオキサゾールも適用できる. 反応は、ハロゲン化アリールの光励起に続く Ar–Cl 結合のホモリシスによって開始され、生じたラジカル種のアルコールからの α -水素引き抜きによって発生した α -ヒドロキシアルキルラジカルによるハロゲン化アリールに対する HAS 機構で進行していると考えられる.



1) K. Aoki, K. Yonekura, Y. Ikeda, R. Ueno, E. Shirakawa, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2200.