

光照射によって誘起される多環芳香族炭化水素の安息香酸アルキルエステルを用いるアルキル化反応

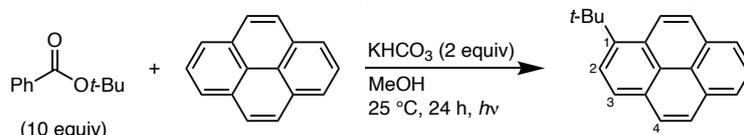
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○尾崎 領¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Photo-Induced Alkylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Alkyl Benzoates
 (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*)
 ○Ryo Ozaki,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

The alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with alkyl benzoates was found to be induced by photoirradiation. The reaction is considered to proceed through homolytic aromatic substitution of a PAH with an alkyl radical generated through single-electron reduction of an alkyl benzoate by a photoexcited species of the PAH.

Keywords: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Photoirradiation

芳香環のアルキル化には、アルキルラジカルによる芳香族ラジカル置換機構が利用できるが、*tert*-ブチルラジカルのような比較的安定なラジカルの適用は難しい。例えば、ピレンの *tert*-ブチル化においては、陰極還元を利用する方法が知られているのみである。今回、安息香酸アルキルエステルを用いる多環芳香族炭化水素 (PAH) のアルキル化が光を照射するだけで進行することを見つけたので報告する。

340 nm の光照射下、塩基として炭酸水素カリウム (2 当量) を用いて、安息香酸 *tert*-ブチル (10 当量) とピレンをメタノール中 25 °C で 24 時間反応させると、1-*tert*-ブチルピレンが収率 4% で得られた (entry 1)。照射波長の検討から、385 nm の光が適していることが判り (entries 2–3)、光量を増やすことで収率が 43% にまで向上した (entry 4)。一置換体と同程度量以下の多置換体が生じたが、一置換体としては、極めて高い位置選択性で 1 位置換体を得られた。なお、遮光条件下では *tert*-ブチル化体は全く得られない (entry 5)。反応は、光励起ピレンが安息香酸アルキルエステルを 1 電子還元することで生じるアルキルラジカルによるピレンの芳香族ラジカル置換機構で進行し、ピレンは光レドックス触媒兼基質として働いているものと考えられる。



| entry | $h\nu$ (nm) [Einstein/s] | yield (%) ^a |
|-------|-----------------------------|------------------------|
| 1 | 340 [2×10^{-4}] | 4 |
| 2 | 385 [2×10^{-4}] | 11 |
| 3 | 405 [2×10^{-4}] | 3 |
| 4 | 385 [18×10^{-4}] | 43 |
| 5 | none | <1 |

^a Determined by GC.