

可視光を用いるベンジル位の酸化的エーテル化に関する研究

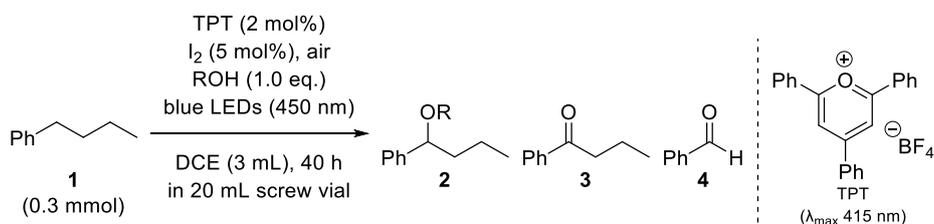
(横浜薬大) ○山口 舞佳・庄司 満

Oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation (*Department of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy*) ○Maika Yamaguchi, Mitsuru Shoji

Photoreaction produces various useful compounds that could not be made by thermal reaction. Recently, many photoredox reactions under visible light irradiation were reported. In this paper, oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation will be presented.
 Keywords : Visible light; Organocatalyst; Oxidation; Etherification

光反応は、熱では進行しない反応による生成物が得られることから、古くから有機合成化学に用いられている。近年、紫外光よりエネルギーが低い可視光照射下、遷移金属錯体あるいは有機分子を触媒とする可視光レドックス反応が数多く報告されている¹⁾。本研究では、有機分子触媒存在下、青色 LED 光照射によるベンジル位の酸化的エーテル化について検討したので報告する。

ガラス製バイアル瓶にブチルベンゼン (**1**) を入れたのち、2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate (TPT)、ヨウ素を加え、溶媒で溶解後に密閉し、青色 LED 光を照射した。**1** とトリフルオロエタノールとの反応では、望む酸化的エーテル化が進行した **2** が 59%得られた (entry 1)。本反応は第一級・第二級アルコールで進行し、アルキルアルコールでは **2** の収率に大きな差は見られなかった (entry 2-5)。アルコールの代わりにカルボン酸である酢酸を添加すると、エステルが生成することがわかった (entry 6)。



entry	R	ratio ^{a)}			
		1	2	3	4
1	CF ₃ CH ₂	22	59	8	11
2	Me	51	11	17	21
3	<i>i</i> -Pr	47	14	21	18
4	<i>n</i> -Bu	47	14	21	18
5	-CH ₂ CH ₂ OH	34	18	42	6
6	Ac	42	14	22	22

a) Determined by ¹H-NMR.1) D. W. C. MacMillan *et al.*, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.