

ピレンを光レドックス触媒として用いる安息香酸アルキルエステルによるアレーンの直接アルキル化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○高岡 鈴¹・米倉 恭平¹・尾崎 領¹・白川 英二^{1,2}

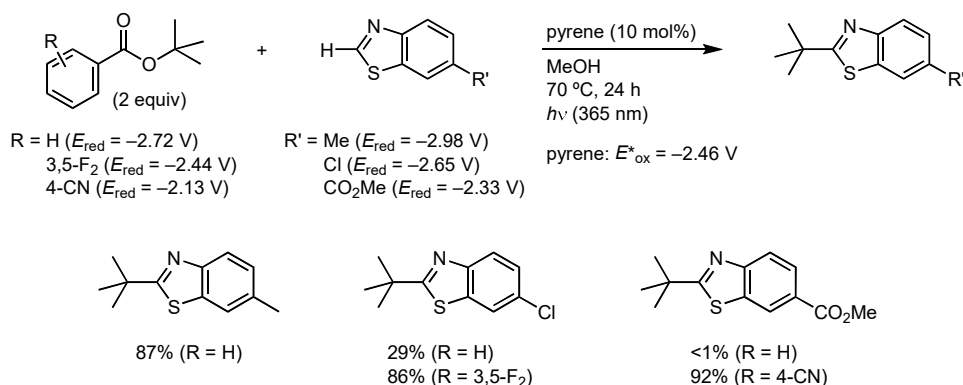
Direct Alkylation of Arenes with Alkyl Benzoates by a Pyrene Photoredox Catalysis (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Suzu Takaoka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Ryo Ozaki,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Direct alkylation of arenes with alkyl benzoates was found to proceed with the aid of a pyrene photoredox catalysis. The reaction is considered to be initiated by single-electron reduction of an alkyl benzoate by photoexcited pyrene. Mesolysis of the resulting anion radical gives the alkyl radical, which adds to an arene. The resulting radical accepts single-electron oxidation by the cation radical of pyrene followed by deprotonation to be converted to the alkylated arene.

Keywords: Photoredox Catalysts; Single-Electron Reduction; Alkyl Benzoates; Alkyl Radicals; Minisci-Type Reaction

アレーンの直接アルキル化には、アルキルラジカルの芳香環に対する付加とそれに続く別のラジカル種の脱離からなる芳香族ラジカル置換 (HAS) 機構を利用できる。一方、安息香酸アルキルエステルの一電子還元とそれに続く炭素-酸素結合のメソリシスによってアルキルラジカルが発生することが知られている¹⁾。今回、安息香酸アルキルエステルをアルキルラジカル源として用いるアレーンの直接アルキル化反応が、ピレン光レドックス触媒系によって進行することを見つけたので報告する。

365 nm の光照射下、光レドックス触媒としてピレン (10 mol%) を用いて、6-メチルベンゾチアゾールを安息香酸 *tert*-ブチル (2 当量) とメタノール溶媒中 70 °C で 24 時間反応させると、2 位の *tert*-ブチル化体が収率 87% で得られた。安息香酸 *tert*-ブチルよりも還元されやすい、クロロ基やメトキシカルボニル基を持つベンゾチアゾールの反応においては、より還元されやすい安息香酸 *tert*-ブチル誘導体を用いることで、効率良く反応を進行させることができる。



1) T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe, M. Akita, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202201311.