



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

理學碩士學位論文

가시광선과 유기 광촉매를 이용한 파라 메톡시  
벤질 에테르(PMB) 그룹의 탈보호 반응 개발

**Oxidative deprotection of *p*-methoxybenzylether group using  
visible light and organic photocatalyst**

蔚山大學校大學院

化學科

安德均

가시광선과 유기 광촉매를 이용한 파라 메톡시  
벤질 에테르(PMB) 그룹의 탈보호 반응 개발

**Oxidative deprotection of *p*-methoxybenzylether group using  
visible light and organic photocatalyst**

指導教授 이상국

이 論文을 理學碩士學位論文으로 提出함

2019年 8月

蔚山大學校大學院

化學科

安德均

安德均의 理學碩士 學位論文을 認准함

審査委員      지 기 환   印

審査委員      양 성 봉   印

審査委員      우 상 국   印

蔚 山 大 學 教 大 學 院

2019年 8月

## 영문 초록(ABSTRACT)

An efficient and greener deprotection method for *p*-methoxybenzyl (PMB) ethers using a metal-free visible light photoredox catalyst and air and ammonium persulfate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] as the terminal oxidants is presented. Various functional groups and protecting groups were tolerated in the developed method to achieve good to excellent yields in short reaction times. Significantly, the developed method was compatible with PMB ethers derived from primary, secondary, and tertiary alcohols and a gram-scale reaction. Mechanistic studies support a proposed reaction mechanism that involves single electron oxidation of the PMB ether.

## 국문초록

가시광선 유기 광촉매와 공기 및 과황산 암모늄[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]을 최종 산화제로 사용하여 파라 메톡시 벤질 에테르(*p*-methoxybenzyl Ether)를 효율적이고 친환경적으로 탈보호 하는 방법으로 다양한 작용기와 보호그룹 하에서 짧은 반응 시간 내에 우수한 수득률을 달성할 수 있도록 개발하였다. 중요한 것으로는 개발된 방법으로 1차, 2차, 3차 알코올 및 그램-스케일 반응을 적용하였다. 메커니즘 연구를 통해서 파라 메톡시 벤질 에테르가 single electron에 의해 산화되는 메커니즘을 증명하였다.

## 목 차

영문초록 .....	5
국문초록 .....	6
목 차 .....	7
I. 서 론 .....	8
I -1. 파라 메톡시 벤질 에테르란? ( <i>p</i> -methoxybenzyl ether) .....	8
II. 결과 및 토의 .....	10
III. 결 론 .....	17
IV. 실 험 .....	18
IV -1. 시약 .....	18
IV -2. 분석 기기 .....	18
IV -3. 합성 .....	19
IV -3-1. PMB 보호그룹이 달린 알콜의 PMB 그룹 탈보호 방법 (2a-2ac) .....	19
IV -3-2. <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR 스펙트럼 분석 (2a-2ac) .....	20
IV -3-3.그램 스케일의 PMB 탈보호 방법 (2a 와 2e) .....	55
V. 참고문헌 .....	56
VI. Acknowledgement .....	61

## I. 서론

### I-1. 파라 메톡시 벤질 에테르란? (*p*-methoxybenzyl ether)

보호 그룹은 천연 제품, 의약품, 농약 등의 다단계 합성에서 화학적 선택성 (Chemoselectivity)을 부여하는 데 사용된다. 따라서 반응 조건 하에서 쉽게 도입 및 제거되는 안정한 수많은 보호 그룹이 화학 선택적 합성을 위해 개발되었다. 벤질 에테르(benzyl ether)는 윌리엄슨 에테르 합성(Williamson ether synthesis)에 의해 쉽게 도입되고 수소조건에서 분해될 수 있으며 다양한 반응 조건 하에서 안정적이기 때문에 알코올을 보호하는 데 널리 사용되는 그룹 중 하나이다. 하지만, 벤질 에테르는 환원 조건의 작용기(알켄, 알카인, 나이트로 등)를 보유한 화합물의 보호 그룹으로 사용할 수 없다. 대안으로, 벤질 에테르는 강한 산화 조건 하에서 분해될 수 있지만, 그러한 조건은 너무 강하고 복잡한 분자에 부반응을 일으킬 수 있다. 산화성 탈보호(deprotection)를 달성하기 위해 벤질 에테르에 비해 전자적으로 풍부한 메톡시 그룹을 도입하는 파라 메톡시 벤질(PMB) 에테르가 개발되었는데, 이는 적절한 산화 조건에 의해 쉽게 분리가 가능한데 그 이유는 벤질 에테르보다 산화 전위가 낮기 때문이다. PMB 에테르를 산화적 탈보호하는 대표적인 방법은 화학적 산화, 전기화학적 산화이며 최근에 개발된 광촉매를 이용한 산화가 있다. (Scheme 1a)

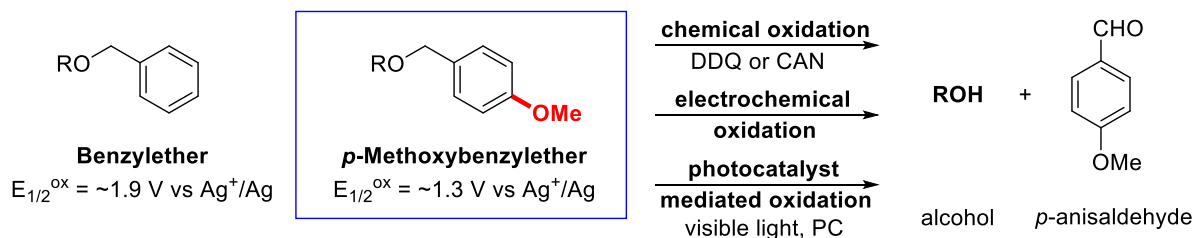
PMB의 화학적 산화는 보통 산화제로 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논 (DDQ) 및 세릭 암모늄 질산염(CAN)로 수행한다. 그러나 이 방법은 화학적 당량의 산화제를 사용한다는 낮은 화학적 경제성을 보여준다. 화학 산화의 대안으로 PMB 그룹 탈보호를 위한 전기화학적 산화는 높은 화학적 경제성을 가진 환경 친화적인 방법으로 연구되어 왔다. 전기화학적 산화방법의 효율성에도 불구하고, 전기화학적 기구를 준비해야 하기 때문에 이러한 접근방식은 유기화학자들에게 일반적인 방법이 아니다. 최근에는 가시광선과 광촉매화 반응(photoredox catalysis)을 이용하여 많은 유기화학적 변환이 개발되고 있다. 들뜬 광촉매에 의한 단일 전자 전달(SET)은 주요 반응 경로로 홀수 전자 종을 생성한다. 특히 단일 전자 산화 경로는 산화성 화합물(예: 아민, 카복실레이트, 아렌, 알켄 등)에 유용하여 친환경적인 반응이다. 전자가 풍부한 PMB 에테르는 적절한 광촉매에 의해 산화될 수 있다. 최근, PMB 에테르에 대한 두 가지 광촉매 탈보호 방법이 보고되었다. (Scheme 1b). 2011년 Stephenson과 동료들은 이리듐 복합체 촉매와 BrCCl<sub>3</sub>를 산화제로 사용하여 PMB 에테르를 가시광선-광촉매에 의한 탈보호 반응개발을 보고하였다.<sup>6</sup> 이후 Cheng과 동료들은 에오신 Y(Eosin-Y)를 유기 광촉매로, 과산화수소를 산화제로 사용한 금속이 없는 광화학 반응을 개발했다.<sup>6</sup> 이러한 방법은 환경 친화적인 반응이지만, 여전히 값싸고 금속을 필요하지 않는 촉매와 친환경적인 산화제 그리고 짧은 반응시간을 가진 반응 개발이 요구된다. 따라서, 우리는 효율적이고 친환경적인 PMB 에테르 탈보호 반응 개발을 계획하였다.



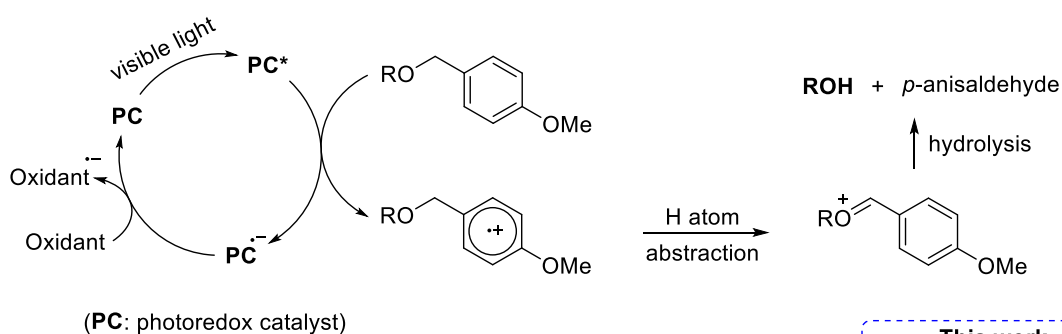
금속이 없는 광촉매인 fukuzumi acridine salt ( $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ )<sup>13</sup>은 풍부하고 저렴하며 친환경적인 분자 산소( $\text{O}_2$ )<sup>14</sup> 산화제로 사용하여 반응을 개발하였다.

### Scheme 1. Oxidative deprotection of p-methoxybenzyl (PMB) ethers

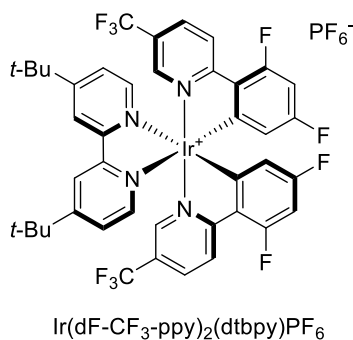
a) Representative oxidative deprotection of PMB ethers



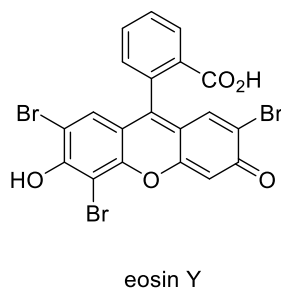
b) Oxidative deprotection of PMB ethers by visible light photoredox catalysis



**Stephenson et al. (2011)**  
blue LEDs,  $\text{Ir}(\text{dF-CF}_3\text{-ppy})_2(\text{dtbpy})\text{PF}_6$   
 $\text{BrCCl}_3$  as terminal oxidant

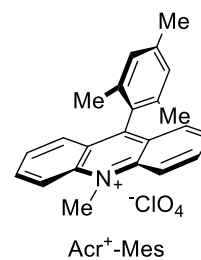


**Cheng et al. (2015)**  
green LEDs, eosin Y  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  as terminal oxidant



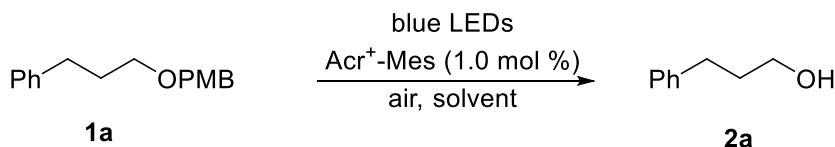
**This work**  
blue LEDs,  $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$   
air and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   
as terminal oxidants

**Metal-Free PC**  
**Aerobic oxidation**



## II. 결과 및 토의

**Table 1.** Optimization of the Reaction Conditions<sup>a</sup>



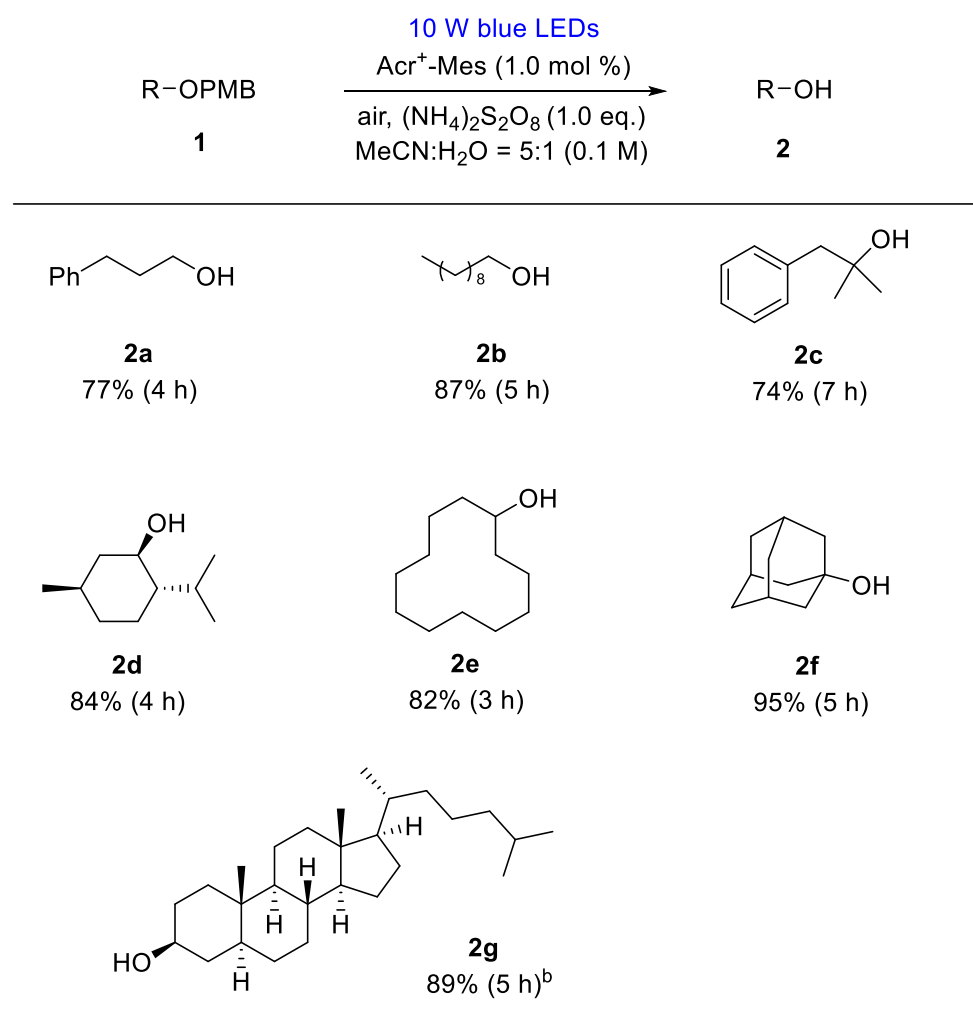
Entry	Solvent (0.1 M)	Additive (eq.)	Time (h)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	MeOH/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	27
2	DCM/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	19
3	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	33
4	THF/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	trace
5 <sup>c</sup>	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	27
6	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	48	37
7 <sup>d</sup>	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	20	32
8	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	NaHSO <sub>4</sub> (1.0)	20	33
9	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1.0)	20	78
10	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1.0)	4	78 (77) <sup>e</sup>
11	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.5)	20	64
12	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0.25)	20	47
13 <sup>f</sup>	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1.0)	4	46
14 <sup>f</sup>	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	-	4	n.r.
15 <sup>g</sup>	MeCN/H <sub>2</sub> O (5:1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (1.0)	4	n.r.

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1a** (0.25 mmol), Acr<sup>+</sup>-Mes (1.0 mol %), solvent (0.1 M) with 10 W blue LEDs irradiation at room temperature under an air balloon. <sup>b</sup>Yield determined by HPLC (internal standard: benzophenone). <sup>c</sup>Under O<sub>2</sub> balloon. <sup>d</sup>Acr<sup>+</sup>-Mes (5.0 mol %). <sup>e</sup>Isolated yield by flash column chromatography. <sup>f</sup>Under N<sub>2</sub> balloon. <sup>g</sup>In the absence of light source or photocatalyst. n.r. = no reaction.

초기 연구에서, fukuzumi acridine salt (Acr<sup>+</sup>-Mes)과 유기 광촉매 그리고 산소를 산화제로 선택하였다. fukuzumi catalyst에는 충분한 산화력 ( $E_{1/2\text{red}}(\text{PC}^*/\text{PC}^{\cdot-}) = +2.06 \text{ V vs CH}_3\text{CN의 SCE}$ )이 있고, PMB 에테르의 대기상에서의 산화는 친환경적이고 값싼 접근법이다. **1a**의 탈보호는 20 시간 동안 대기 중에서 10W 블루 LED를 조사하여 1 mol % Acr<sup>+</sup>-Mes를 사용하여 다양한 습식 용매에서 테스트하였다. CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O(5:1)의 용매는 **2a**의 최고 결과를 제공하며, 수율은 33%이다. (표 1, 항목 3) 공기 대신 산소를 산화제로 사용하고, 촉매 (5 mol %)를 증가시키고 장기간 반응 (최대 48 h)하는 등의 반응 조건을 변화시키고 다른 매개변수는 일정하게 유지했다. 그러나, 이러한 변화는 반응 수율을 크게 개선하지 못했다. (표 1, 항목 5-7) 다음으로 첨가제의 효과 (표 1, 항목 8-10)를 살펴보았다. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>은 수율을 78% (정제 수율은 77%)로 크게 증가시켰고 반응 시간은 4h (표 1, 입력 10)로 단축했다.

광촉매 반응에서 persulfate( $S_2O_8^{2-}$ )를 산화제로 사용하고, 생성되는 황산염 라디칼 음이온( $SO_4^{\cdot-}$ )은 좋은 수소 원자 전달(HAT) 시약이라고 보고되어왔다.<sup>15</sup> 문헌에 근거하여 공기의 시너지 효과와  $(NH_4)_2S_2O_8$  이 촉매 사이클과 옥소카베늄 이온의 형성에 반응속도와 수율 두가지를 모두 향상시켰다. 시험한  $(NH_4)_2S_2O_8$  의 양은 0.25-1.0 당량 (표 1, 항목 10-12)이었다.  $(NH_4)_2S_2O_8$  과 1.0 당량은 반응 시간과 수율에서 최상의 결과를 얻었다.  $(NH_4)_2S_2O_8$  이 유일한 산화제로 사용되었을 때, 수율은 46%로 감소했다. 이 결과는 공기와  $(NH_4)_2S_2O_8$  모두 좋은 수율을 제공하기 위해 필수적이라는 것을 보여준다. 제어 실험은 광촉매( $Acr^+-Mes$ ), 광원 및 산화제(공기 및  $(NH_4)_2S_2O_8$ )가 이 반응에 필수적이었다. (표 1, 항목 14-15) 반응 조건을 검사한 결과, 실온에서 fukuzumi acridine salt ( $Acr^+-Mes$ ) 1.0 몰,  $(NH_4)_2S_2O_8$  에 해당하는  $CH_3CN:H_2O$  (5:1, 0.1 M)로 최상의 결과를 얻었으며, 대기중에서 10 W 블루 LED 로 조사하여 77%의 알코올 **2a** (표 1, 항목 10)를 생성하였다.

**Table 2.** Substrate scope of various PMB ethers<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Reaction conditions as given in Table 1, entry 10; reported yields are for isolated material. <sup>b</sup> $Acr^+-Mes$  (5 mol %),  $CH_2Cl_2:H_2O$  (5:1). See Experimental section for details.

최적화된 조건이 설정됨에 따라, 가시광선 광촉매를 이용한 PMB 에테르의 탈보호 범위와 일반성(1a-g)을 다음과 같이 조사하였다(표 2). 1 차, 2 차, 3 차 알코올에서 파생된 PMB 에테르는 이 방법에서 탈보호 반응이 잘 진행되었고, 해당 알코올(2a-g)을 우수한 수율로 공했다. 우리가 개발한 방법은 PMB 에테르를 기존의 광촉매를 이용한 탈보호반응보다 짧은 반응 시간을 보여준다. PMB 에테르 탈보호는 2-7 시간 이내에 완료되었다. 또한, 반응은 PMB 에테르(1a, d, g)에 포함된 아릴과 카이랄 센터에 대한 양호한 내성을 보였다. 카이랄 PMB ethers(1d, g)의 라세믹화는 개발된 조건에서는 발생하지 않았다. CH<sub>3</sub>CN 에서 5 $\alpha$ -chalestan-3 $\beta$ -ol PMB ether (1g) 는 낮은 용해성 때문에 대체 용매 시스템으로 습식 디클로로메탄(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)이 사용되었다. 그러나 이 용매 시스템은 습식 CH<sub>3</sub>CN 보다 효율성이 낮았고 광촉매가 5 mol%가 필요했다.

다음으로, 다른 보호 그룹이 존재할 때 알코올과 아민에 대한 탈보호의 가능성을 조사했다. (표 3). 산화적 분리가 가능한 벤질(Bn) 에테르를 보유한 PMB 에테르는 최적화된 반응 조건(표 2, 항목 1)에 의해 선택적으로 탈보호 되었다. 아세틸(Ac), 벤조일(Bz) 및 피발(Piv)과 같은 다양한 에스테르 보호 그룹 유형은 광산화 촉매에 의한 탈보호 (표 3, 항목 2-4)에 탁월한 내성을 보였다.

t-butyltrimethylsilyl (TBS), t-butylphenyl (TBDPS), tetrahydropyranyl (THP) ether 와 같은 산 조건에서 분리될 수 있는 보호 그룹이 포함된 PMB 에테르는 반응 용액이 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 로부터 형성된 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>에 의해 산성화되었기 때문에 낮은 수율에서 검출되었다. 산성 용액을 중화시키기 위해 약염기나 완충 용액을 첨가해 보았다. 그러나, PMB 에테르를 보호하는 것은 중화 조건에서는 덜 효율적이었다.

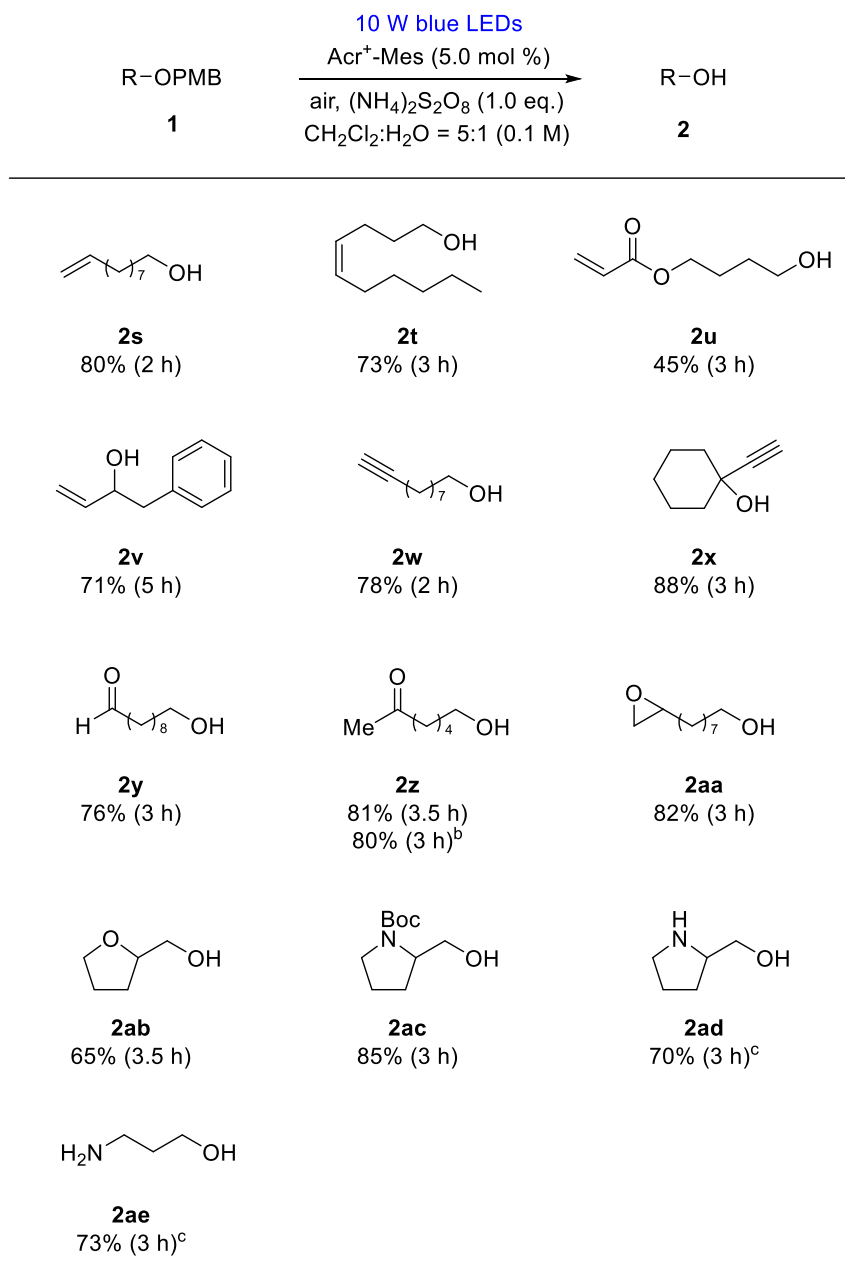
결국, 우리는 산성 물질 보호 그룹에 대해 견딜 수 있는 반응 조건을 발견하였다. 용매를 물과 잘 섞이지 않는 습식 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 로 바꿔 반응용액의 산도를 낮춘다(CH<sub>3</sub>CN 은 물과 섞이지만, 반면 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 는 물에 녹지 않는다. (13.8g/100mL(20°C)).<sup>16</sup> 또, tert-butylloxycarbonyl (Boc)와 벤조일 (Benzoy) 등 아민 보호군도 우수한 결과를 얻었다. (표 3, 항목 8-9) 다음으로, 동일한 화합물에서 Bn 에테르를 보유하는 PMB 에테르를 선택적인 탈보호 반응을 조사하였다. 다양한 유형의 PMB 에테르가 존재하는 경우 선택적으로 탈보호 되었다. (예: 1 차 에서 1 차, 1 차에서 3 차, 2 차에서 1 차) (표 3 차 항목 10-11)

**Table 3.** Selective deprotection of PMB ethers for various protecting groups<sup>a</sup>

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield (%)
$\text{PGZ-R-OPMB} \xrightarrow[\text{MeCN:H}_2\text{O} = 5:1 (0.1 \text{ M})]{\text{Acr}^+\text{-Mes (1.0 mol \%)} \text{ air, } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 (1.0 \text{ eq.})} \text{PGZ-R-OH}$ $1 (Z = \text{O, NH}) \qquad \qquad \qquad 2 (Z = \text{O, NH})$				
1	<b>1h</b> (PG = Bn, n = 3)	<b>2h</b>	2	70
2	<b>1i</b> (PG = Ac, n = 3)	<b>2i</b>	3	89
3	<b>1j</b> (PG = Bz, n = 4)	<b>2j</b>	2	74
4	<b>1k</b> (PG = Piv, n = 4)	<b>2k</b>	4	84
5 <sup>b</sup>	<b>1l</b> (PG = THP, n = 4)	<b>2l</b>	2	70
6 <sup>b</sup>	<b>1m</b> (PG = TBS, n = 3)	<b>2m</b>	2	72
7 <sup>b</sup>	<b>1n</b> (PG = TBDPS, n = 3)	<b>2n</b>	5	86
8	<b>1o</b> (PG = Boc)	<b>2o</b>	4	73
9	<b>1p</b> (PG = Bz)	<b>2p</b>	4	95
10	<b>1q</b>	<b>2q</b>	3	58 21 (diol)
11	<b>1r</b>	<b>2r</b>	4 (2.5) <sup>b</sup>	76 (85) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Reaction conditions as given in Table 1, entry 10; reported yields are for isolated material. <sup>b</sup>Acr<sup>+</sup>-Mes (5 mol %), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (5:1). See Experimental section for details.

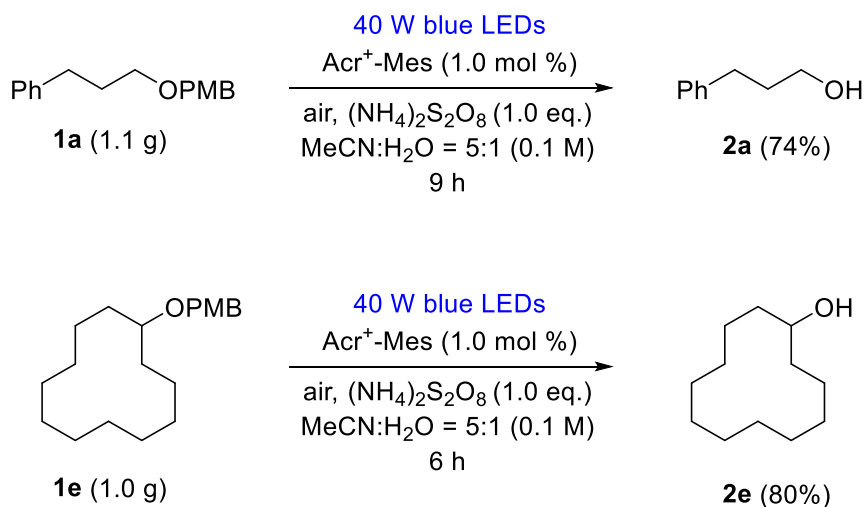
다음으로, 다양한 기능 그룹에 대한 PMB 에테르 (1)의 선택적 탈보호를 검토했다. (표 4) 개발된 반응 조건 하에서, 알켄, 알카인, 카보닐 그룹, 헤테로고리, 아민 등과 같은 다양한 기능 그룹을 포함하는 PMB 에테르(1s-ae)는 45-88%의 수율로 상응하는 알코올(2s-ae)을 만들어 낼 수 있도록 분해되었다. 눈에 띄게, 내부, α,β-unsaturated 및 알릴릭 알켄(1t-v) 및 에폭사이드 (1aa)와 같은 산성 조건에서 반응성이 있는 작용기는 양호한 내성을 보였으며, 이에 상응하는 알코올 (2t-v, aa) 45-82% 수율을 보였다. 그리고 PMB 에테르 (1ad-ae)가 포함된 1 차, 2 차 아민도 잘 작동하여 해당 알콜을 만드는데 좋은 수율으로 보였다. 개발된 반응은 다양한 작용기와 보호 그룹에 대한 뛰어난 내성을 보여준다.

**Table 4.** Selective deprotection of PMB ethers for various functional groups<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1** (0.25 mmol), Acr<sup>+</sup>-Mes (5.0 mol %), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1 eq.), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (5:1, 0.1 M) with 10 W blue LEDs irradiation at room temperature under an air balloon, reported yields are for isolated material.

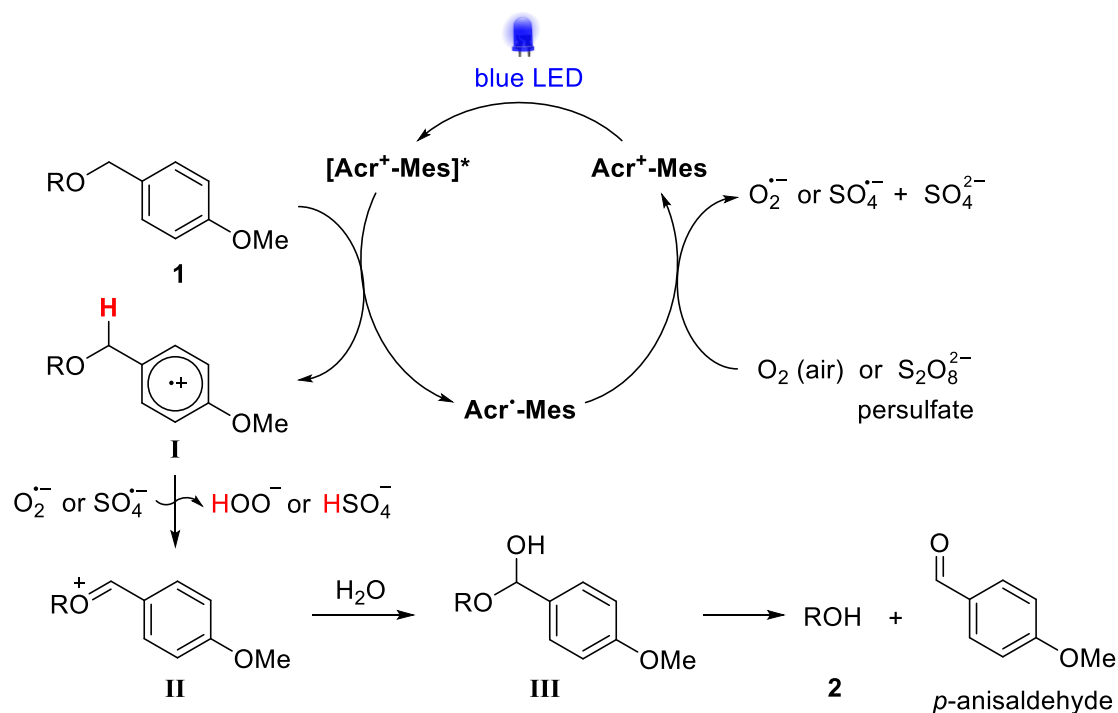
<sup>b</sup>Acr<sup>+</sup>-Mes (1 mol %), MeCN:H<sub>2</sub>O (5:1). <sup>c</sup>Yield determined by <sup>1</sup>H NMR (internal standard: DMF). See Experimental section for details.

## Scheme 2. Gram scale reaction



또한, 유기 합성에서 유용한 방법을 개발하기 위해 광원의 강도(40W)를 높여 1g 이상의 스케일의 반응 조건을 설정하였다. 가시광선과 광촉매를 이용한 PMB 에테르 (**1a**, **e**)의 산화적 탈보호 (**1a**, **e**)는 그램 스케일을 위한 변형된 반응 조건(Scheme 2)을 사용해 74%와 80%의 수득률로 검출된 해당 알코올(**2a**, **e**)을 제공했다.

## Scheme 3. Proposed mechanism



반응 메커니즘에 대한 통찰을 얻기 위해 추가 실험을 실시했다. Stern-Volmer 발광 quenching 실험에서 PMB 에테르 **1a** 에 의해 Photoredox 촉매의 흥분 상태가 중지되었다. 이 결과는 SET 가 PMB 에테르 **1a** 과 흥분된 광촉매 사이에서 발생했음을 보여주었다. 또한 PMB 에테르의 광촉매 산화적 탈보호 반응은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실(TEMPO)을 라디칼 트랩핑 시약으로 추가하여 억제하였다. 이 결과는 그 반응이 라디칼 과정을 수반한다는 것을 보여주었다. 문헌에 나타난 우리의 관찰과 보고에 기초해,<sup>6, 14b, 15b, c</sup> PMB 에테르에 대한 광촉매 매개 산화 분리에 대한 메커니즘이 **scheme 3** 에 설명되어 있다. Fukuzumi acridine salt ( $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ )은 블루 LED 가 조사하면서 들뜬 상태( $[\text{Acr}^+ - \text{Mes}]^*$ )로 들뜨게 된다. 들뜬 광촉매의 경우 PMB 에테르 1 에서 SET 에 의해 과산화물 I 까지 산화되며, 광촉매( $\text{Acr}^\bullet - \text{Mes}$ )도 감소된다. 광촉매의 순환은 말단 산화제(공기 또는 과황산염)가 있는 곳에서  $\text{Acr}^\bullet - \text{Mes}$  의 SET 산화를 통해 완료되며, 과산화기 음이온( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) 또는 황산염 라디칼 음이온( $\text{SO}_4^{\bullet -}$ )이 생성된다. 옥소카베늄 이온 II 은 과산화수소 음이온( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) 또는 황산염 라디칼 음이온( $\text{SO}_4^{\bullet -}$ )에 의해 PMB 에테르 양이온 라디칼 I 의 수소 원자를 떨어져 나감으로 만들어진다. 마지막으로, 옥소카베늄 이온 II 의 가수분해에서는 헤미 아세탈(hemi-acetal) 중간 III 를 통해 분해된 알코올 2 와 *p*-아니스알데하이드(*p*-anisaldehyde)가 부산물로 생성된다.



### III. 결론

결론적으로, 우리는 금속이 없는 가시광선 광촉매와 공기와 과황산 암모늄을 산화제로 사용하여 PMB 에테르를 위한 효율적이고 친환경적인 방법으로 탈보호하는 반응을 개발했다. 1 차, 2 차, 3 차 알코올에서 파생된 PMB 에테르는 이 방법에서 잘 탈보호되었으며, 해당 알코올을 우수한 수율로 제공하였다. 탈보호 방법은 다양한 작용기와 보호그룹에 적용되었다. 또한 선택적인 탈보호, 그램 스케일에서도 반응 조건이 확립되었다. 우리는 PMB 에테르의 단일 전자 산화와 관련된 반응 메커니즘을 제안하였다.

## IV. 실험

### IV-1. 시약

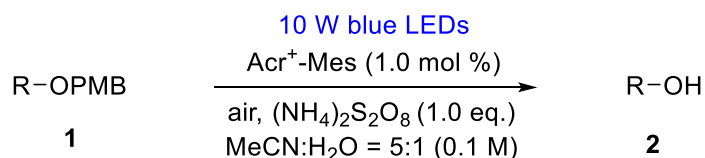
화합물의 합성에 사용된 대부분의 시약들은 Alfa, TCI, Aldrich, Across 사의 제품을 구입하고 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 반응은 공기 조건에서 진행하였다. 반응 진행의 확인은 TLC plates (Merck 5554 Kiesel gel 60 F254)를 사용하였으며, 관 크로마토그래피는 hexanes-EtOAc (v/v) 혹은 dichloromethane-methanol (v/v)과 silica gel (Merck 9385 Kiesel gel 60)로 수행하였다.

### IV-2. 분석기기

고분해능 질량 스펙트럼은 대한민국 대구 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 Jeol JMS700 HRMS(EI)를 사용하였다. 정확한 질량값은 분자 이온  $[M+]$ 으로 기록하였다. 핵자기공명 스펙트럼은( $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR)은 Bruker AM-300(MHz)를 사용하였다. NMR 분석을 위해 사용한 용매는 chloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ )를 사용하였다.

## IV. 합성

### IV -3-1. PMB 보호그룹이 달린 알코올의 PMB그룹 탈보호 방법 (2a-2ac)



Reealable pressure tube (13 x 100 nm) 에 작은 마그네틱바를 넣고 PMB ether **1** (0.25 mmol, 1.0 equiv), ammonium persulfate (57mg, 1.0 equiv), 9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate (Acr<sup>+</sup>-Mes) (1.0 mg, 0.0025 mmol, 1.0 mol %) 를 넣어준다. 그후 공기 포화된 용매 MeCN 과 H<sub>2</sub>O ( 0.1M for **1**, 5:1 비율) 을 넣어준다. 반응 혼합물을 5W 블루 LED 두개로 조사하고 반응 온도는 20 ~ 30 도를 유지하여 반응을 돌려준다. 후에 TLC 모니터링을 통해서 반응이 완료되면, 혼합물에 포화된 NaHCO<sub>3</sub> 수용액 (20ml)를 넣어준다. 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 세번 추출한 뒤, 황산마그네슘을 이용하여 용액의 물을 제거하고 필터를 통해 여과시킨다. 이후 깨끗한 용액을 로터리 베이퍼를 통해서 용매를 제거하고 관 크로마토 그래피를 통해서 상응하는 알코올 **2** 을 분리/정제 해준다 (전개액: ethyl acetate/hexanes or DCM/methanol )

#### IV -3-2. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 분석 (2a-2ac)

**3-Phenyl propan-1-ol (2a).**<sup>6b</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2a** was obtained as a colorless liquid (26.4 mg, 77% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.34 – 7.26 (m, 2H), 7.24 – 7.14 (m, 3H), 3.68 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 8.7, 6.7 Hz, 2H), 1.98 – 1.81 (m, 2H), 1.37 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.9, 128.6, 128.5, 126.0, 62.4, 34.4, 32.2.

**Decan-1-ol (2b).**<sup>17</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2b** was obtained as a colorless liquid (34.5 mg, 87% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.63 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.62 – 1.50 (m, 2H), 1.44 (s, 1H), 1.37 – 1.20 (m, 14H), 0.86 (t, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 62.9, 32.8, 32.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.4, 25.9, 22.8, 14.2.

**2-Methyl-1-phenylpropan-2-ol (2c).**<sup>6b</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2c** was obtained as a colorless liquid (27.8 mg, 74% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.35 – 7.19 (m, 5H), 2.77 (s, 2H), 1.23 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.9, 130.6, 128.3, 126.6, 70.9, 49.8, 29.3.

**L-Menthol (2d).**<sup>6a</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dchloromethane as eluant, **2d** was obtained as a white solid (33 mg, 84% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.41 (ddd, *J* = 10.8, 9.9, 4.3 Hz, 1H), 2.17 (heptd, *J* = 7.0, 2.8 Hz, 1H), 2.03 – 1.89 (m, 1H), 1.73 – 1.54 (m, 2H), 1.53 – 1.30 (m, 2H), 1.19 – 1.04 (m, 1H), 1.07 – 0.82 (m, 3H), 0.92 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.91 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 71.7, 50.3, 45.2, 34.7, 31.8, 26.0, 23.3, 22.4, 21.2, 16.2.

**Cyclododecanol (2e).**<sup>18</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dchloromethane as eluant, **2e** was obtained as a white solid (37.8 mg, 82% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.84 (tt, *J* = 7.3, 3.6 Hz, 1H), 1.75 – 1.57 (m, 2H), 1.46 – 1.28 (m, 20H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 69.3, 32.6, 24.3, 23.9, 23.5, 23.4, 21.1.

**Adamantan-1-ol (2f).**<sup>6b</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2f** was obtained as a white solid (36.2 mg, 95% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.23 – 2.05 (m, 3H), 1.71 (d, *J* = 2.9 Hz, 6H), 1.66 – 1.58 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 68.3, 45.4, 36.2, 30.8.

**5- $\alpha$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol (2g).**<sup>19</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2g** was obtained as a white solid (86.5 mg, 89% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.59 (tt,  $J$  = 10.6, 4.8 Hz, 1H), 1.96 (dt,  $J$  = 12.5, 3.4 Hz, 1H), 1.85 – 0.94 (m, 30H), 0.89 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 3H), 0.87 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 3H), 0.85 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.64 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  71.5, 56.6, 56.4, 54.5, 45.0, 42.7, 40.2, 39.6, 38.3, 37.1, 36.3, 35.9, 35.6, 35.6, 32.2, 31.7, 28.9, 28.4, 28.1, 24.4, 24.0, 23.0, 22.7, 21.4, 18.8, 12.5, 12.2.

**5-(Benzyloxy)pentan-1-ol (2h).**<sup>20</sup> Following the general procedure using 7% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2h** was obtained as a colorless liquid (34 mg, 70% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.40 – 7.27 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.65 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 3.49 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 1.72 – 1.59 (m, 4H), 1.51 – 1.42 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  138.6, 128.4, 127.8, 127.6, 73.0, 70.4, 62.7, 32.5, 29.5, 22.5.

**5-Hydroxypentyl acetate (2i).**<sup>20</sup> Following the general procedure using 10% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2i** was obtained as a colorless liquid (32.5 mg, 89% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.07 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 3.66 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.74 – 1.59 (m, 4H), 1.51 – 1.35 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  171.4, 64.6, 62.8, 32.4, 28.5, 22.4, 21.2.

**6-Hydroxyhexyl benzoate (2j).**<sup>20</sup> Following the general procedure using 7% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2j** was obtained as a colorless liquid (41.2 mg, 74% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.09 – 7.97 (m, 2H), 7.62 – 7.50 (m, 1H), 7.49 – 7.38 (m, 2H), 4.32 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 3.65 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 1.86 – 1.71 (m, 2H), 1.66 – 1.37 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  166.8, 133.0, 130.5, 129.6, 128.5, 65.1, 62.9, 32.7, 28.8, 26.0, 25.5.

**6-Hydroxyhexyl pivalate (2k).**<sup>6a</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2k** was obtained as a colorless liquid (42.5 mg, 84% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.01 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 3.59 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 1.99 (s, 1H), 1.66 – 1.47 (m, 4H), 1.43 – 1.26 (m, 4H), 1.15 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  178.8, 64.4, 62.7, 38.8, 32.6, 28.6, 27.2, 25.8, 25.4.

**6-((Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)hexan-1-ol (2l).**<sup>6a</sup> Following the general procedure using 15% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2l** was obtained as a colorless liquid (35.4 mg, 70% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  4.57 (dd,  $J$  = 4.5, 2.7 Hz, 1H), 3.93 – 3.81 (m, 1H), 3.74 (dt,  $J$  = 9.6, 6.8 Hz, 1H), 3.64 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 3.55 – 3.45 (m, 1H), 3.39 (dt,  $J$  = 9.6, 6.5 Hz, 1H), 1.90 – 1.77 (m, 1H), 1.73 (dt,  $J$  = 12.5, 2.7 Hz, 1H), 1.67 – 1.48 (m, 8H), 1.44 – 1.35 (m,

4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  98.9, 77.6, 77.2, 76.7, 67.6, 62.8, 62.5, 32.7, 30.8, 29.7, 26.1, 25.6, 25.5, 19.7.

**5-((Tert-butyl dimethylsilyl)oxy)pentan-1-ol (2m).**<sup>6a</sup> Following the general procedure using 10% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2m** was obtained as a colorless liquid (39.3 mg, 72% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.69 – 3.55 (m, 4H), 1.68 (s, 1H), 1.63 – 1.48 (m, 4H), 1.45 – 1.33 (m, 2H), 0.88 (s, 9H), 0.03 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  63.3, 63.0, 32.6, 32.6, 26.1, 22.1, 18.5, -5.2.

**6-((Tert-butyl diphenylsilyl)oxy)hexan-1-ol (2n).**<sup>6b</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2n** was obtained as a colorless liquid (74 mg, 83% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.60 (m, 4H), 7.46 – 7.32 (m, 6H), 3.72 – 3.56 (m, 4H), 1.65 – 1.35 (m, 9H), 1.04 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  135.7, 134.1, 129.6, 127.7, 63.9, 62.9, 32.5, 32.4, 27.0, 22.1, 19.3.

**Tert-butyl (3-hydroxypropyl)carbamate (2o).**<sup>20</sup> Following the general procedure using 20% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2o** was obtained as a colorless liquid (32 mg, 73% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.78 (s, 1H), 3.65 (t,  $J = 5.7$  Hz, 2H), 3.28 (q,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.65 (p,  $J = 5.8$  Hz, 2H), 1.44 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.4, 79.8, 59.3, 36.9, 33.1, 28.5.

**N-(3-Hydroxypropyl)benzamide (2p).**<sup>21</sup> Following the general procedure using 20% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2p** was obtained as a colorless liquid (42.5 mg, 95% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 – 7.72 (m, 2H), 7.53 – 7.45 (m, 1H), 7.44 – 7.36 (m, 2H), 6.96 (s, 1H), 3.70 (d, 2H), 3.60 (q,  $J = 6.1$  Hz, 2H), 2.74 (s, 1H), 1.78 (tt,  $J = 6.1, 4.9, 1.9$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.7, 134.2, 131.7, 128.7, 127.0, 59.9, 37.3, 32.1.

**6-(Benzyloxy)-6-methylheptan-1-ol (2q).**<sup>22</sup> Following the general procedure using 10% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2q** was obtained as a colorless liquid (34.3 mg, 58% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 – 7.27 (m, 4H), 4.41 (s, 2H), 3.65 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.65 – 1.52 (m, 4H), 1.48 – 1.34 (m, 4H), 1.24 (s, 7H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.0, 128.4, 127.4, 127.2, 75.3, 63.8, 63.2, 40.6, 32.9, 26.4, 25.8, 23.9.

**7-(Benzyloxy)heptan-2-ol (2r).**<sup>23</sup> Following the general procedure using 5% ethyl acetate in hexanes as eluant, **2r** was obtained as a colorless liquid (42.3 mg, 76% yield);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 – 7.24 (m, 5H), 4.50 (s, 2H), 3.88 – 3.69 (m, 1H), 3.47 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.72 – 1.56 (m, 2H), 1.50 – 1.30 (m, 6H), 1.18 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  138.7, 128.5, 127.8, 127.6, 73.0, 70.4, 68.2, 39.4, 29.8, 26.3, 25.7, 23.6.

**9-Decen-1-ol (2s).**<sup>24</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2s** was obtained as a colorless liquid (31.5 mg, 80% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  5.81 (ddt,  $J = 16.9, 10.1, 6.7$  Hz, 1H), 5.09 – 4.83 (m, 2H), 3.63 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.16 – 1.92 (m, 2H), 1.70 (s, 1H), 1.63 – 1.48 (m, 2H), 1.43 – 1.24 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  139.3, 114.3, 63.1, 33.9, 32.9, 29.6, 29.5, 29.2, 29.0, 25.8.

**(Z)-dec-4-en-1-ol(2t).**<sup>25</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2t** was obtained as a colorless liquid (28.5 mg, 73% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 5.46 – 5.29 (m, 2H), 3.65 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.18 – 2.07 (m, 2H), 2.02 (m,  $J = 6.0, 2.4$  Hz, 2H), 1.63 (q,  $J = 7.9, 6.7$  Hz, 2H), 1.43 (br s, 1H), 1.41 – 1.20 (m, 6H), 0.94 – 0.83 (m, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  131.0, 128.9, 62.8, 32.8, 31.6, 29.5, 27.3, 23.7, 22.7, 14.2.

**4-Hydroxybutyl acrylate (2u).**<sup>26</sup> Following the general procedure using 3% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2u** was obtained as a colorless liquid (16.2 mg, 45% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.39 (dd,  $J = 17.3, 1.5$  Hz, 1H), 6.10 (dd,  $J = 17.3, 10.4$  Hz, 1H), 5.81 (dd,  $J = 10.4, 1.5$  Hz, 1H), 4.18 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.67 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.79 – 1.58 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  166.5, 130.8, 128.6, 64.5, 62.4, 29.2, 25.2.

**1-Phenylbut-3-en-2-ol (2v).**<sup>27</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2v** was obtained as a colorless liquid (26.3 mg, 62% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.36 – 7.19 (m, 5H), 5.94 (ddd,  $J = 17.2, 10.5, 5.8$  Hz, 1H), 5.32 – 5.08 (m, 2H), 4.42 – 4.30 (m, 1H), 2.94 – 2.73 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140.2, 137.7, 129.6, 128.5, 126.6, 115.0, 73.7, 43.8.

**Dec-9-yn-1-ol (2w).**<sup>28</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2w** was obtained as a colorless liquid (30 mg, 78% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  3.55 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 2.26 (s, 1H), 2.12 (td,  $J = 7.0, 2.7$  Hz, 2H), 1.90 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 1.56 – 1.39 (m, 4H), 1.40 – 1.15 (m, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  84.7, 68.1, 62.7, 32.7, 29.3, 29.0, 28.6, 28.4, 25.7, 18.3.

**1-Ethynylcyclohexan-1-ol (2x).**<sup>6b</sup> Following the general procedure using 1% ethyl acetate in dichloromethane as eluant, **2x** was obtained as a white solid (27.3 mg, 88% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.48 (s, 1H), 1.95 – 1.84 (m, 3H), 1.76 – 1.47 (m, 6H), 1.36 – 1.16 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  87.8, 72.2, 68.7, 39.9, 25.2, 23.3.

**10-Hydroxydecanal (2y).**<sup>29</sup> Following the general procedure using 1% methanol in dichloromethane as eluant, **2y** was obtained as a white solid (32.7 mg, 76% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.76 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 3.64 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.42 (td, *J* = 7.3, 1.8 Hz, 2H), 1.69 – 1.49 (m, 6H), 1.42 – 1.26 (m, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 203.1, 63.1, 44.0, 32.9, 29.4, 29.3, 29.2, 25.8, 22.2.

**7-Hydroxyheptan-2-one (2z).**<sup>30</sup> Following the general procedure using 1% methanol in dichloromethane as eluant, **2z** was obtained as a colorless liquid (26.4 mg, 81% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.61 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.42 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.68 – 1.44 (m, 3H), 1.42 – 1.26 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 209.5, 62.6, 43.7, 32.5, 30.0, 25.3, 23.5.

**8-(Oxiran-2-yl)octan-1-ol (2aa).**<sup>31</sup> Following the general procedure using 1% methanol in dichloromethane as eluant, **2aa** was obtained as a colorless liquid (35.3 mg, 82% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.64 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.92 (ddd, *J* = 5.3, 2.8 Hz, 1H), 2.80 – 2.71 (m, 1H), 2.48 (dd, *J* = 5.0, 2.7 Hz, 1H), 1.66 – 1.23 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 63.1, 52.6, 47.3, 32.9, 32.6, 29.6, 29.5, 29.4, 26.1, 25.8.

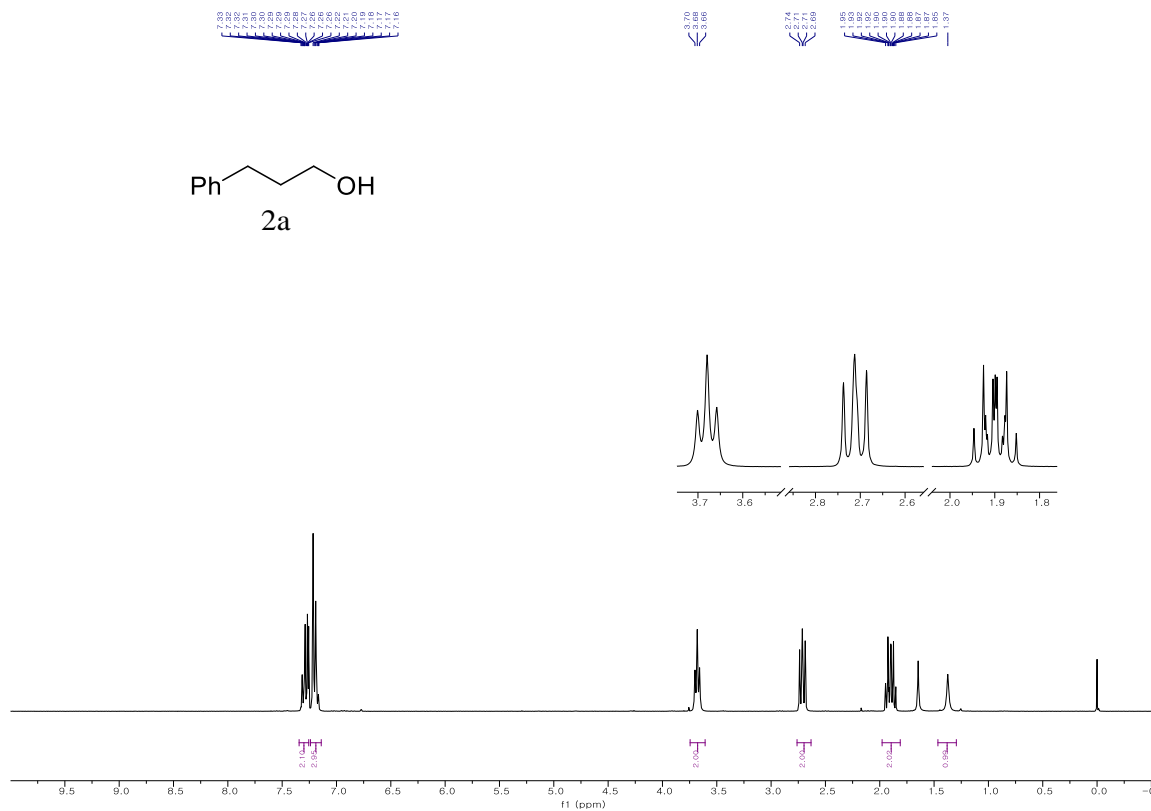
**(Tetrahydrofuran-2-yl)methanol (2ab).**<sup>32</sup> Following the general procedure using 1% methanol in dichloromethane as eluant, **2ab** was obtained as a colorless liquid (17.5 mg, 62% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.09 – 3.89 (m, 1H), 3.89 – 3.66 (m, 1H), 3.69 – 3.53 (m, 1H), 3.45 (dd, *J* = 11.6, 6.1 Hz, 1H), 2.80 (br s, 1H), 1.99 – 1.72 (m, 3H), 1.70 – 1.46 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 79.6, 68.3, 64.9, 27.2, 26.0.

**Tert-butyl 2-(hydroxymethyl)pyrrolidine-1-carboxylate (2ac).**<sup>32</sup> Following the general procedure using 1% methanol in dichloromethane as eluant, **2ac** was obtained as a colorless liquid (43 mg, 85% yield); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.94 (br s, 1H), 3.67 – 3.52 (m, 2H), 3.52 – 3.37 (m, 1H), 3.37 – 3.23 (m, 1H), 2.09 – 1.91 (m, 1H), 1.92 – 1.65 (m, 2H), 1.65 – 1.49 (m, 1H), 1.46 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.3, 80.4, 67.9, 60.3, 47.7, 28.9, 28.6, 24.2.

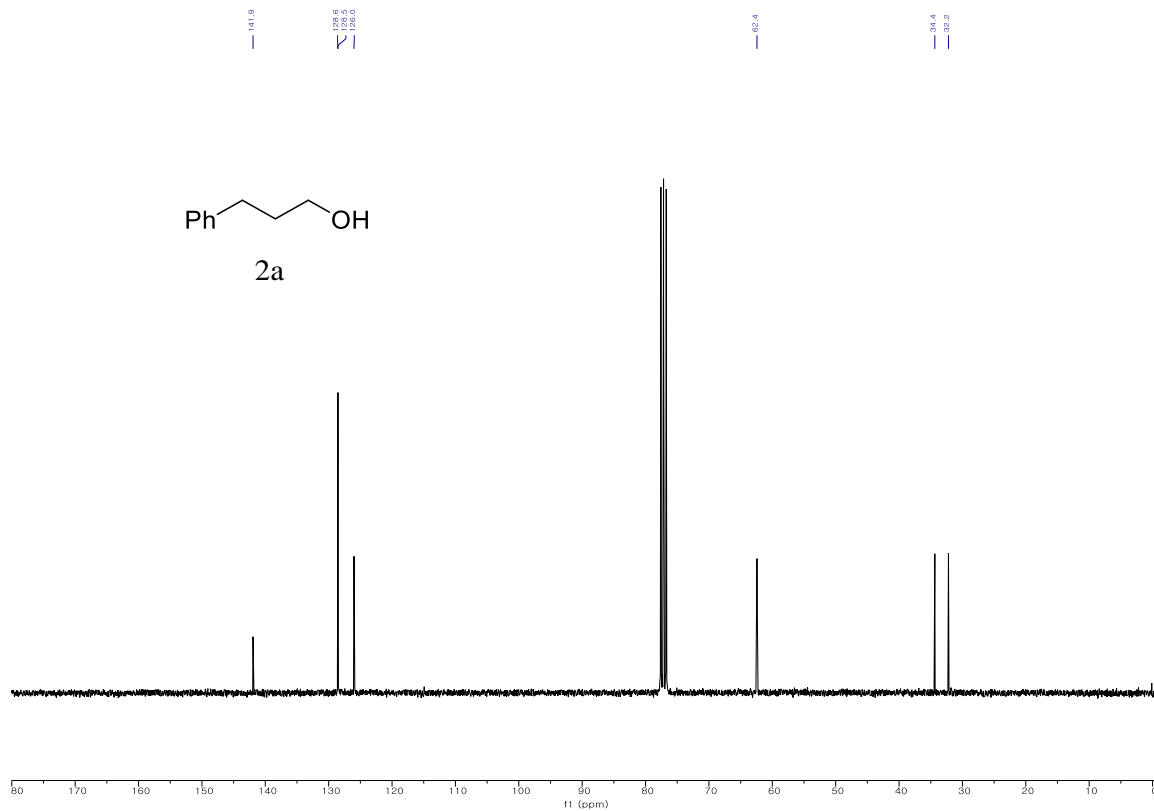
**Pyrrolidin-2-ylmethanol (2ad).**<sup>33</sup> Following the general procedure, the yield was determined by <sup>1</sup>H NMR (DMF as internal standard); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 3.76 – 3.66 (m, 1H), 3.64 – 3.43 (m, 2H), 3.17 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.03 – 1.76 (m, 3H), 1.65 – 1.47 (m, 1H).



**3-Aminopropan-1-ol (2ae).**<sup>34</sup> Following the general procedure, the yield was determined by <sup>1</sup>H NMR (DMF as internal standard); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 3.65 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.04 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.84 (p, *J* = 6.4 Hz, 2H).

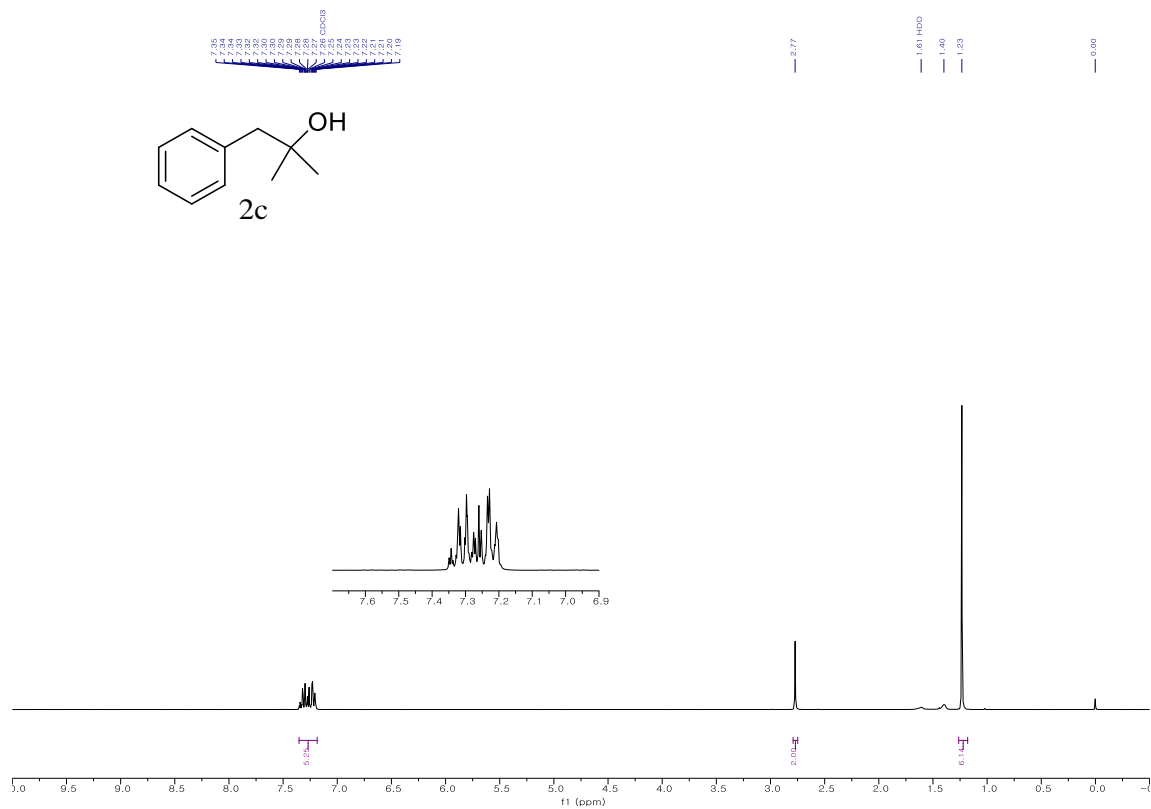


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2a**

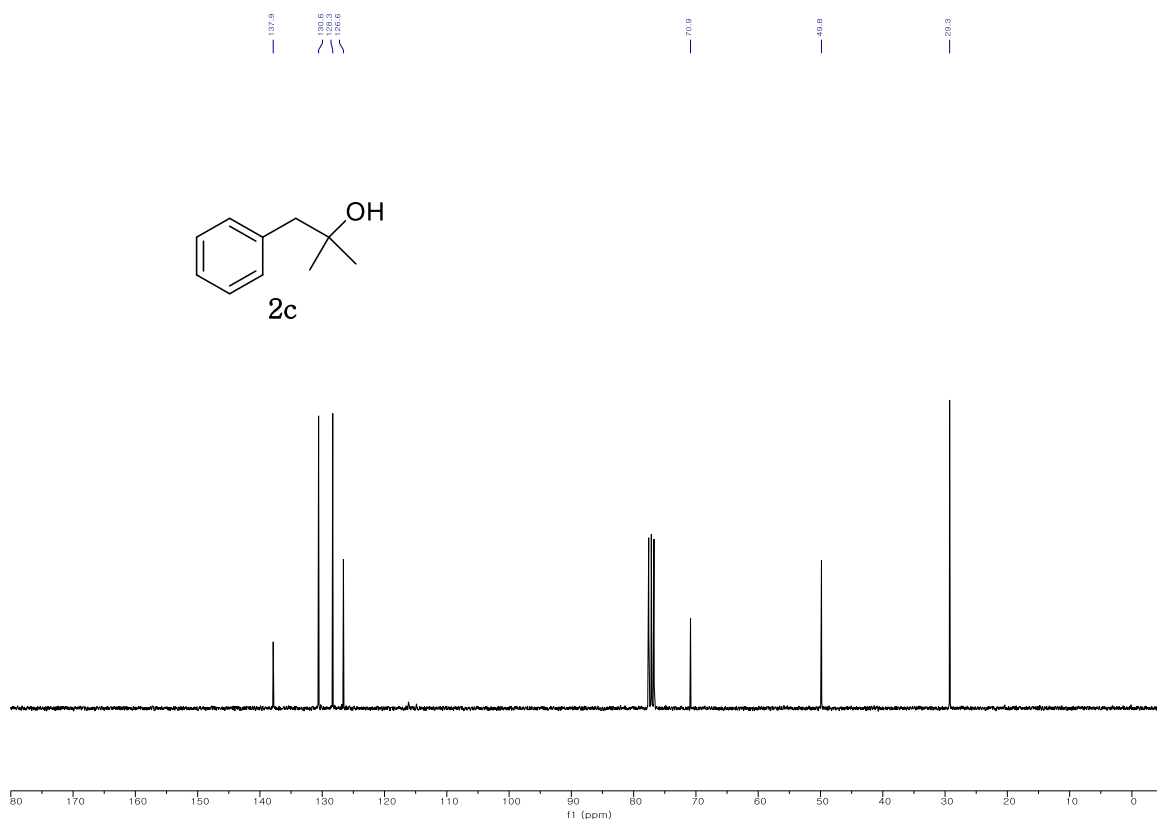


<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2a**



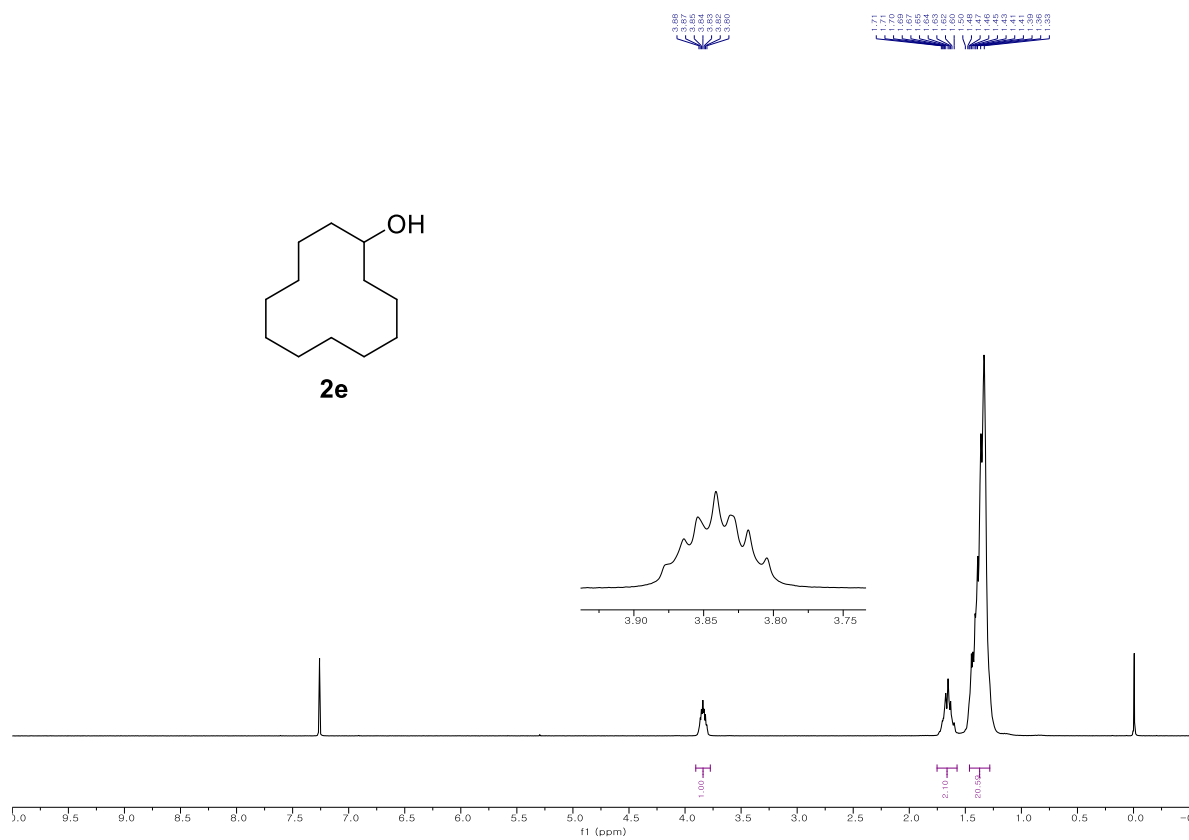


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2c**

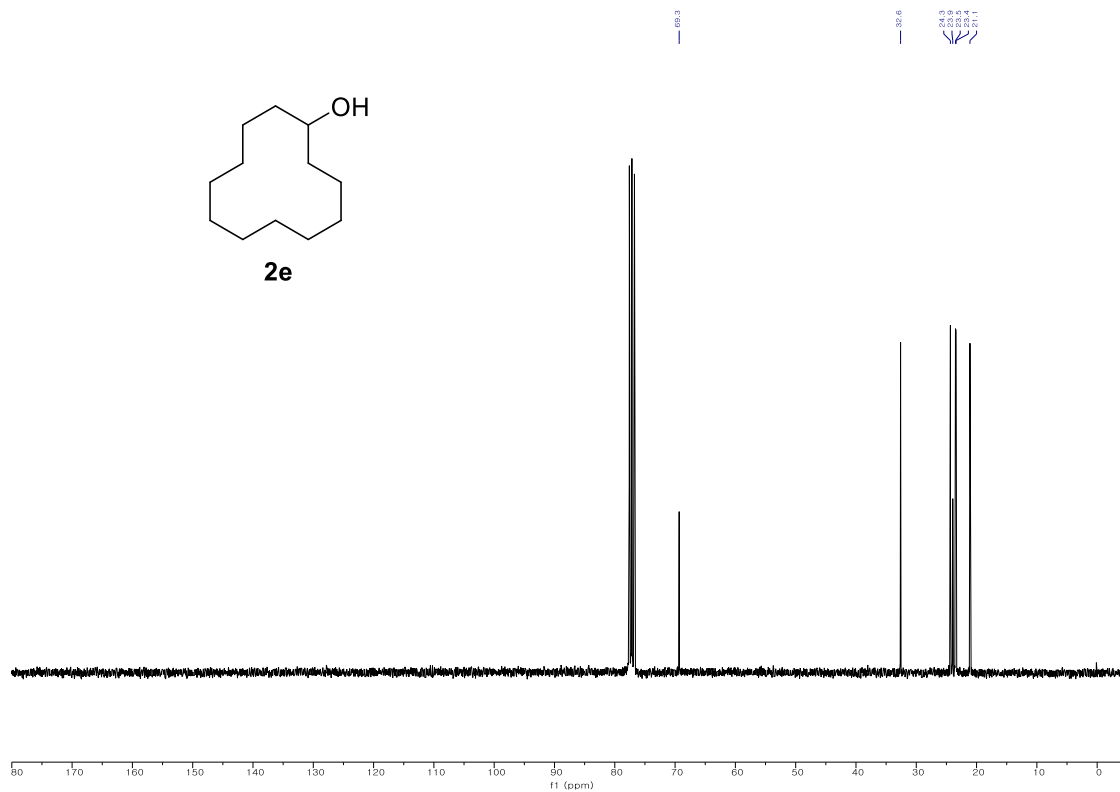


<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2c**





$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2e**

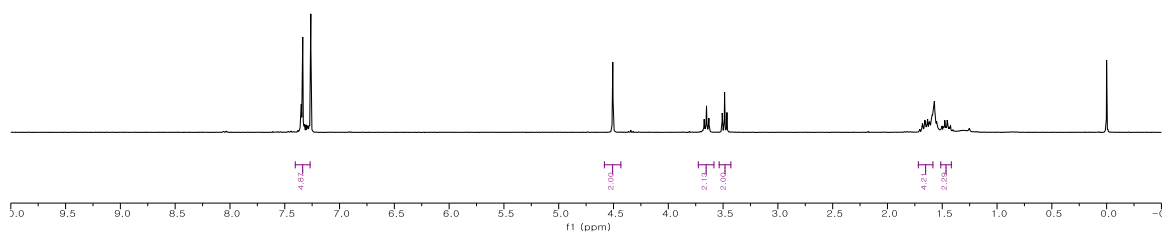
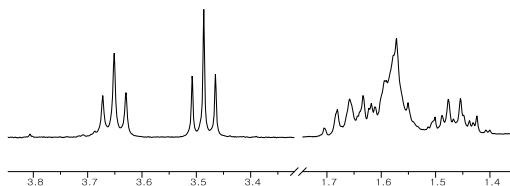
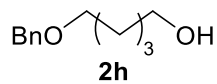


$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2e**

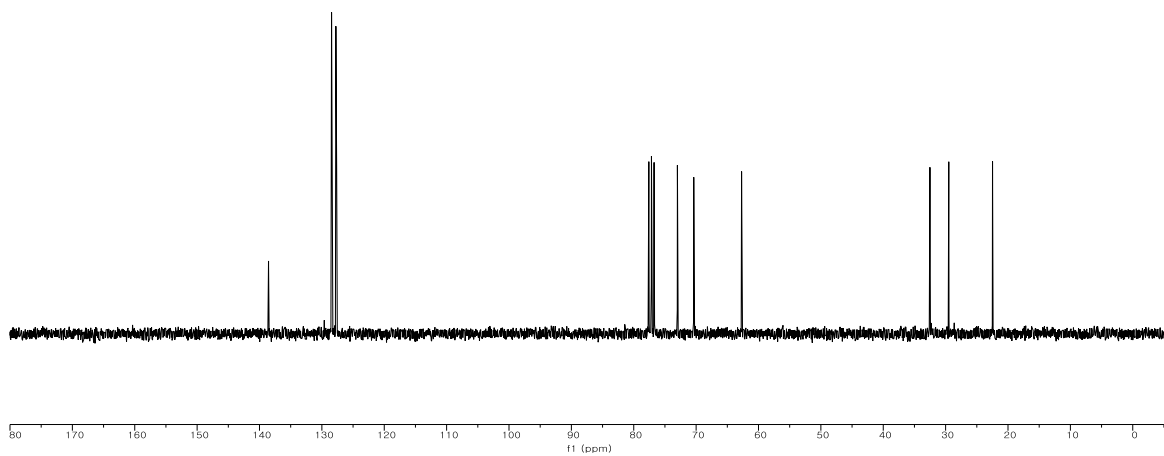
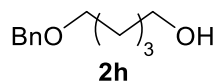




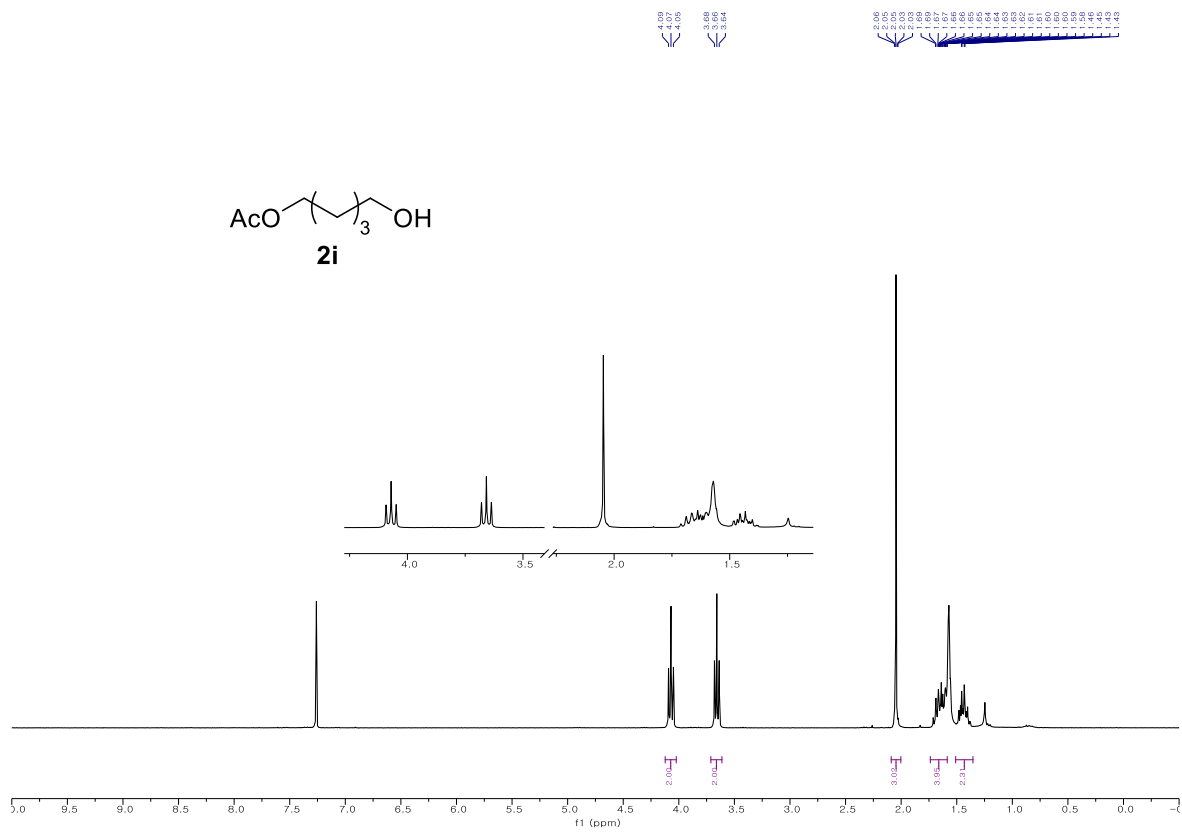




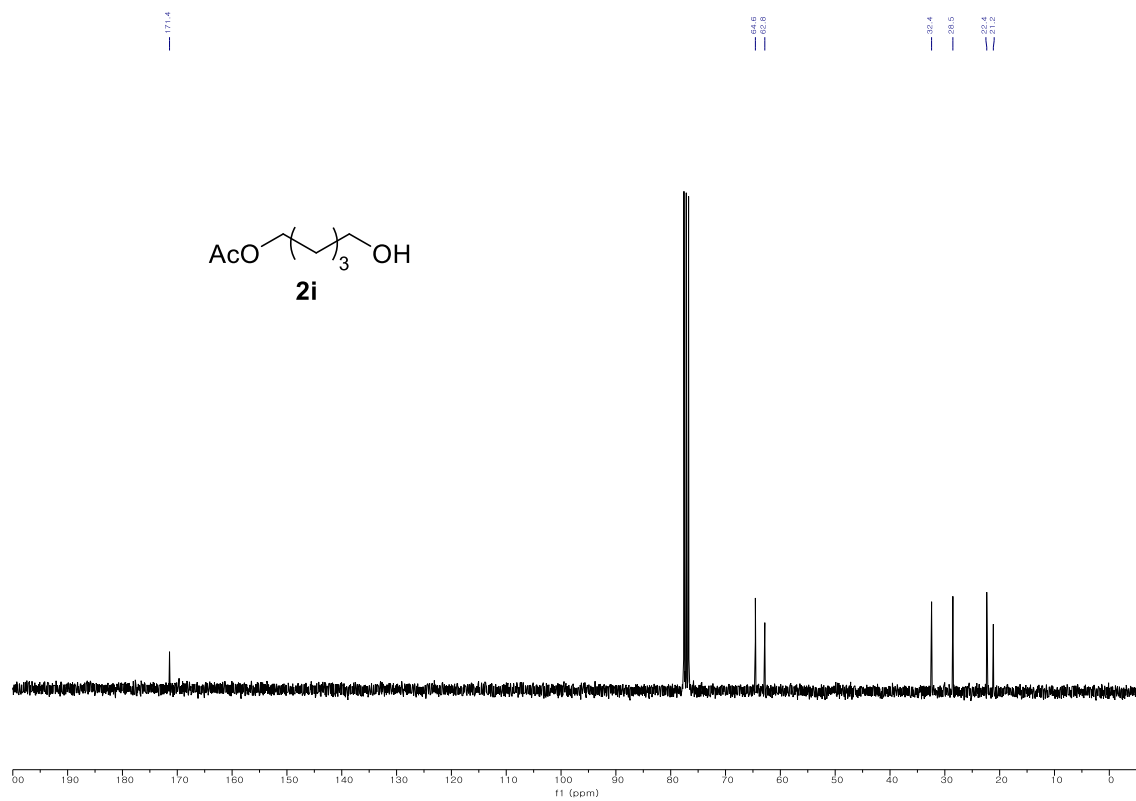
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2h**



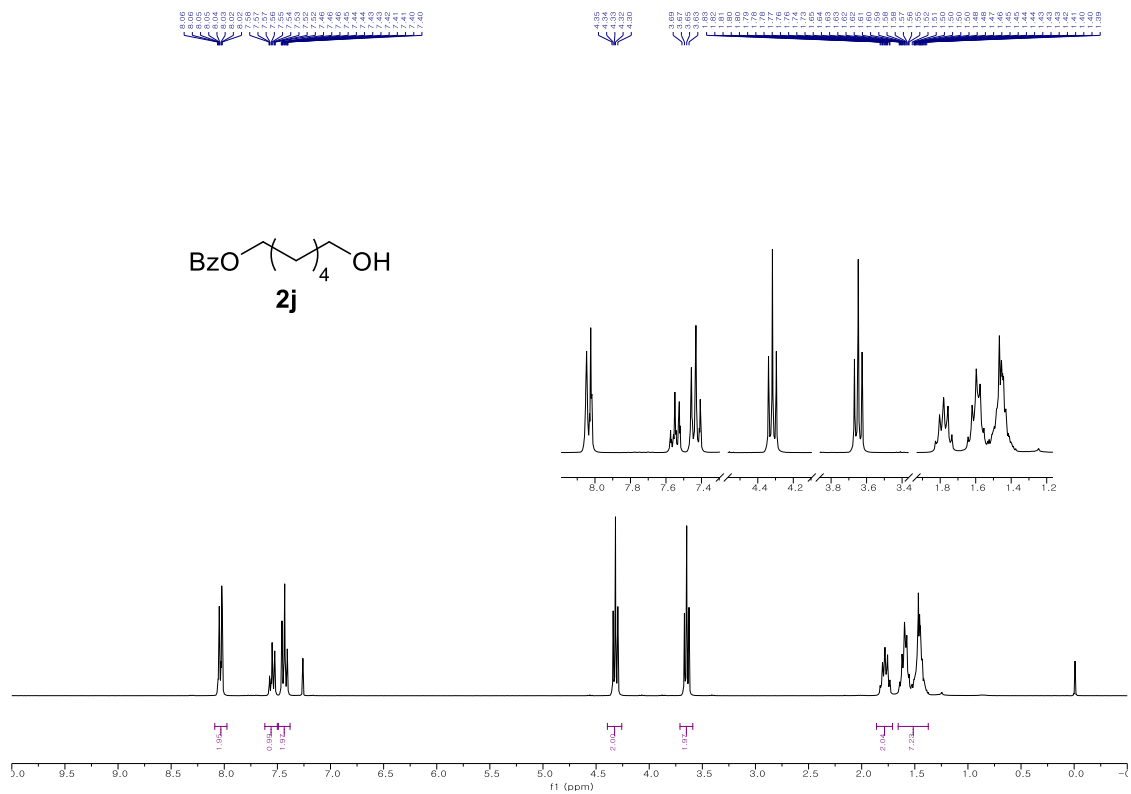
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2h**



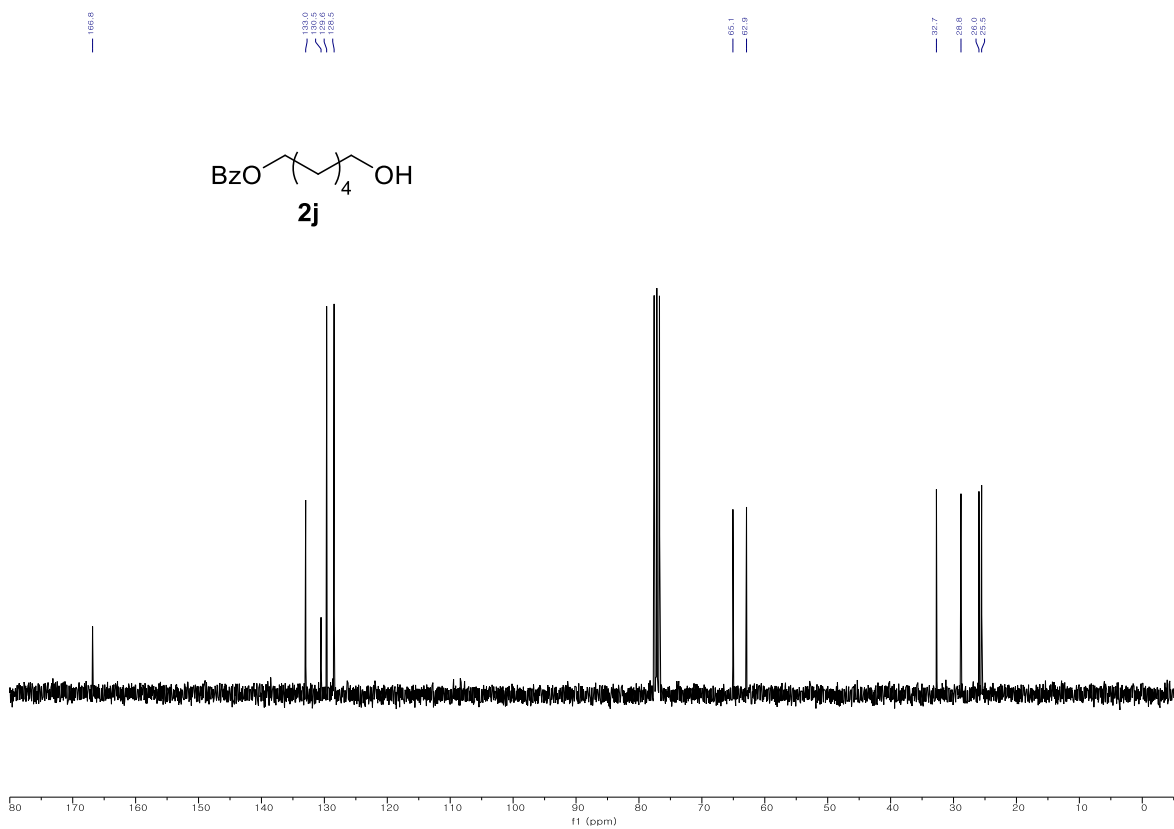
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2i**



<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2i**

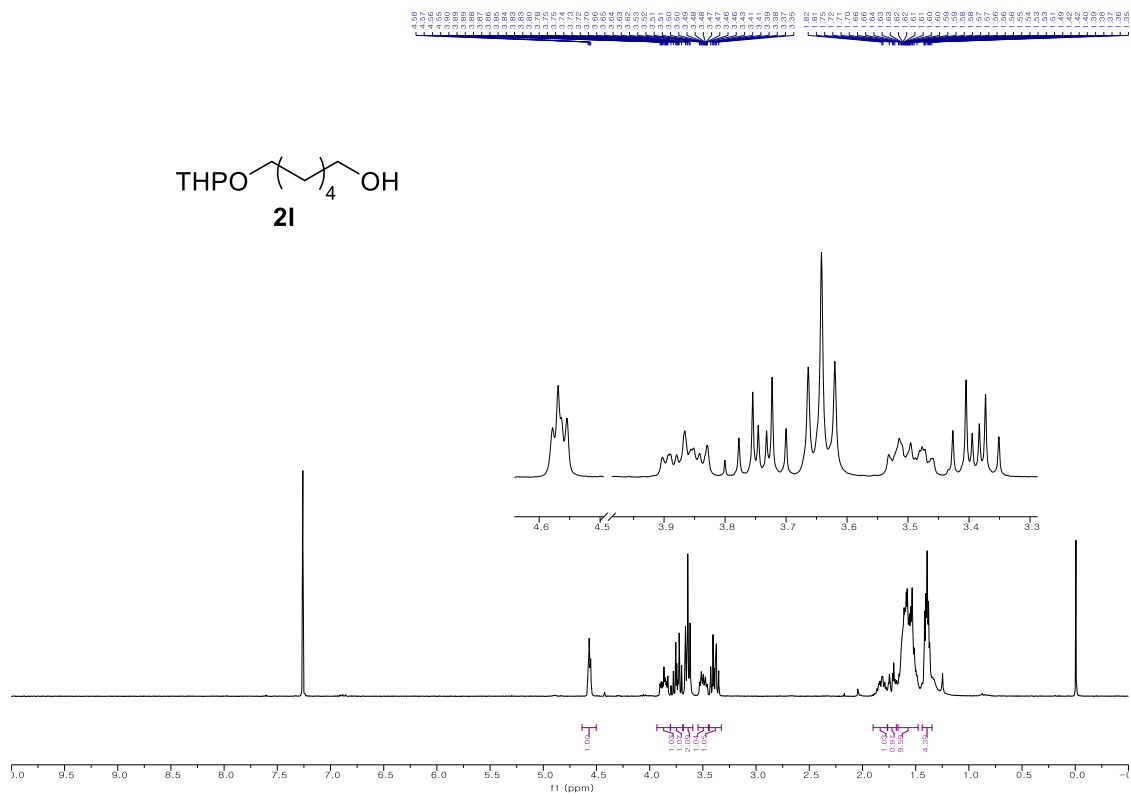


**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2j****



**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2j****



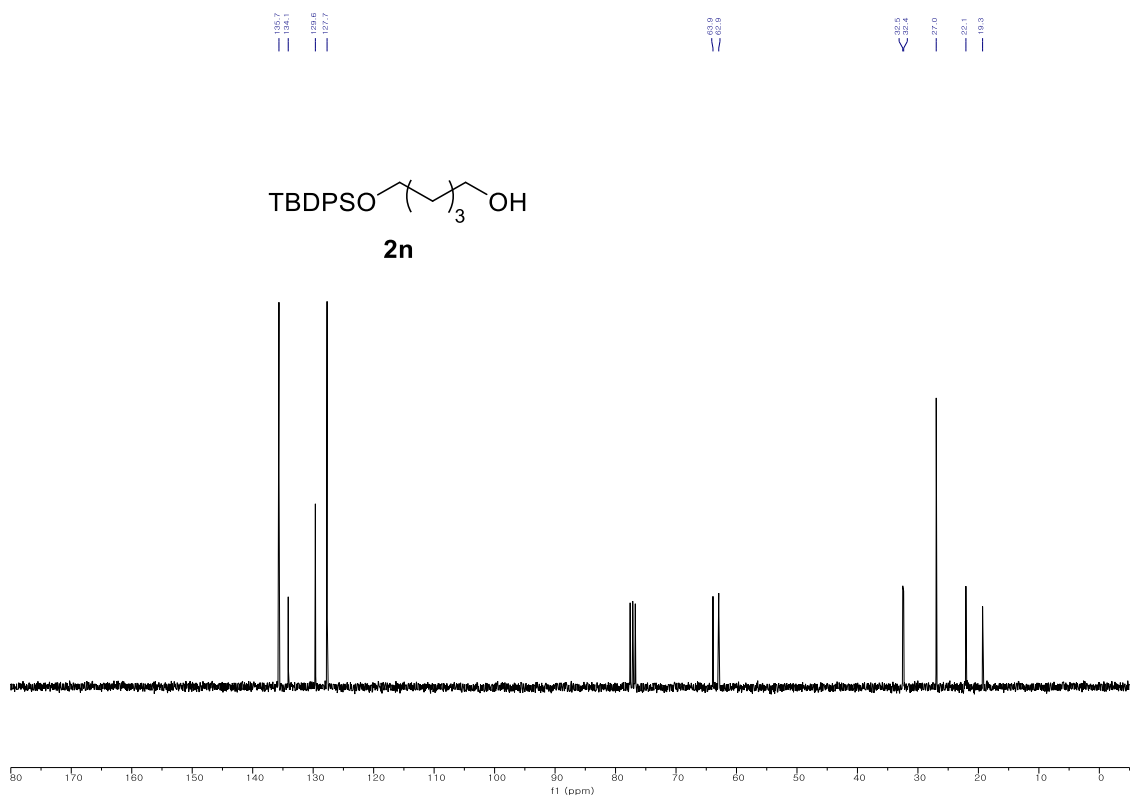
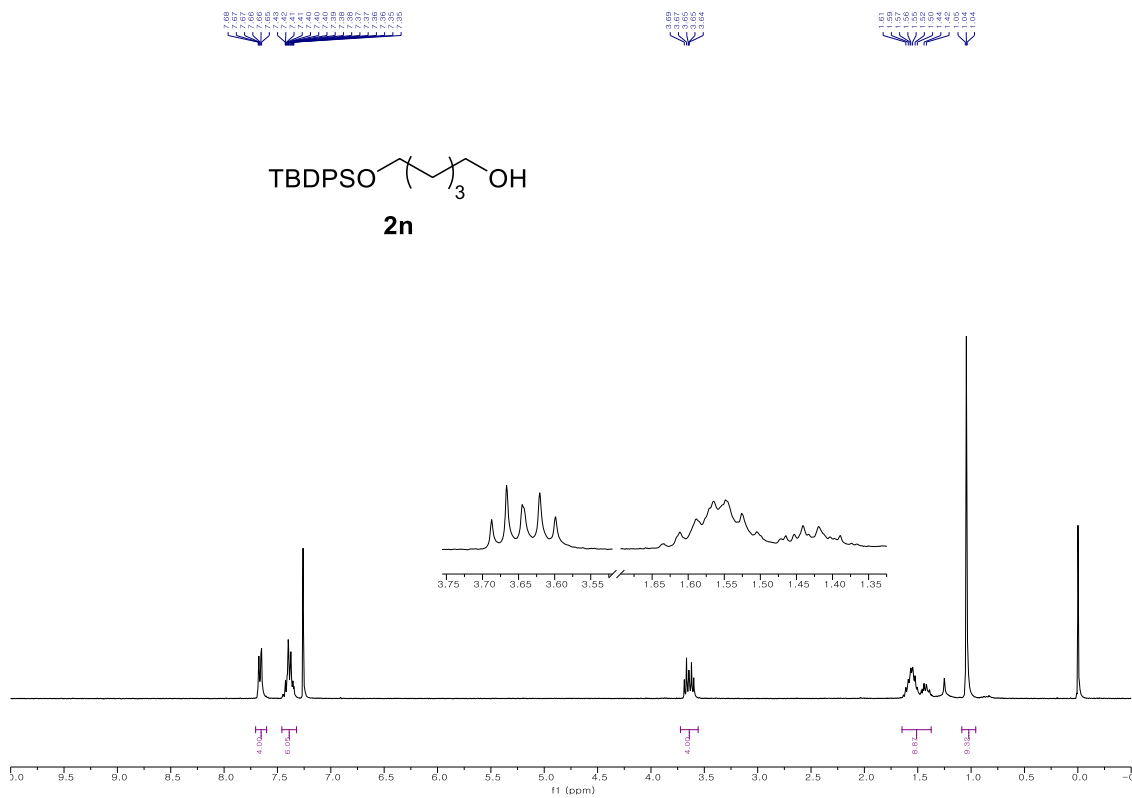


**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 21**



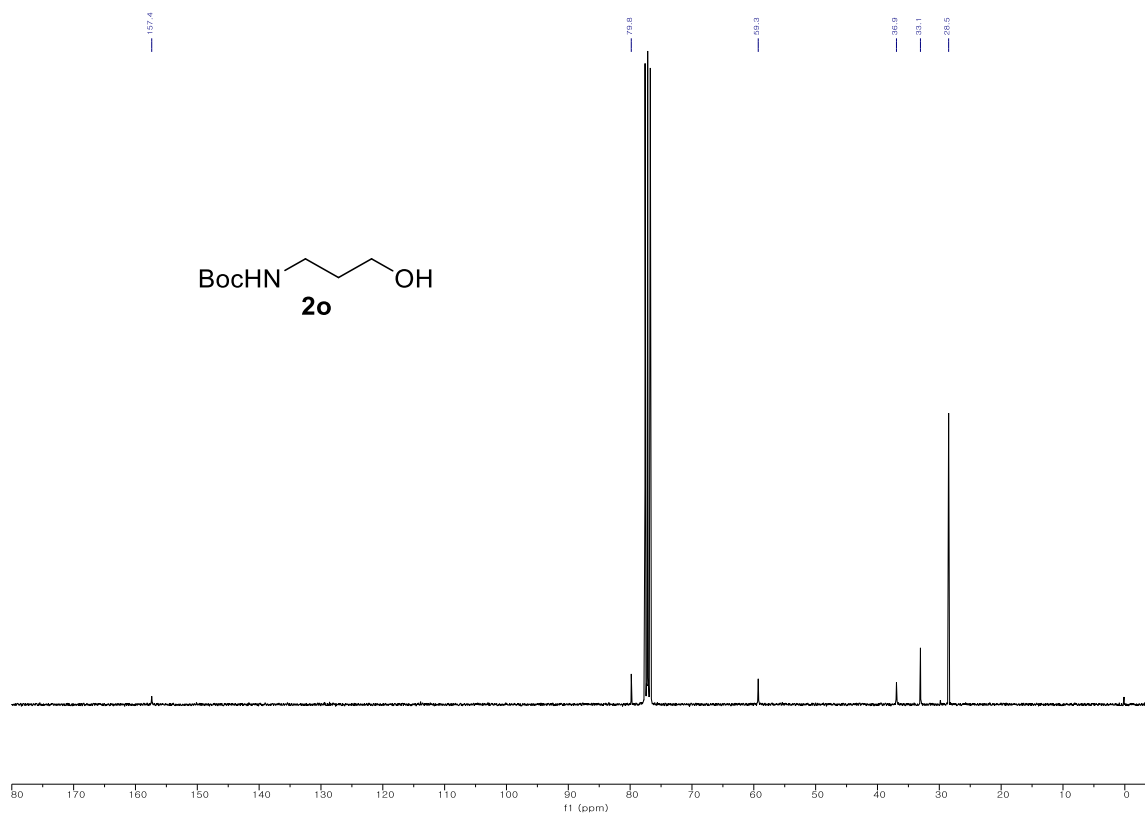
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 21**





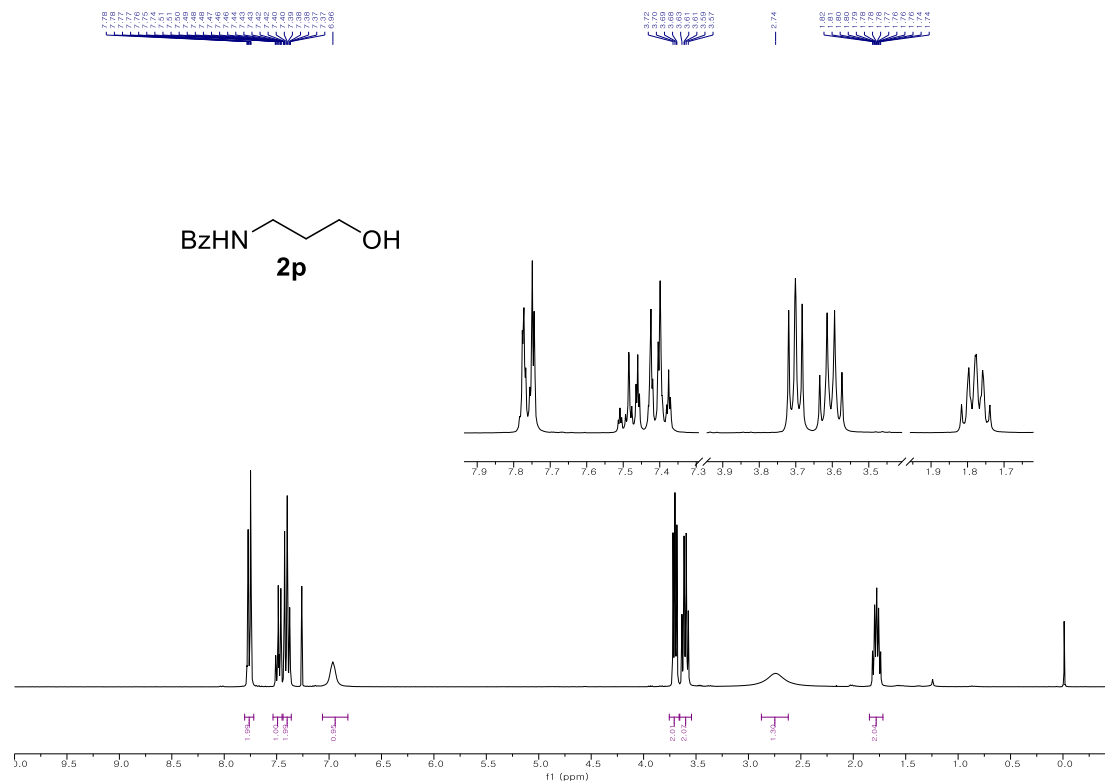


**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2o**

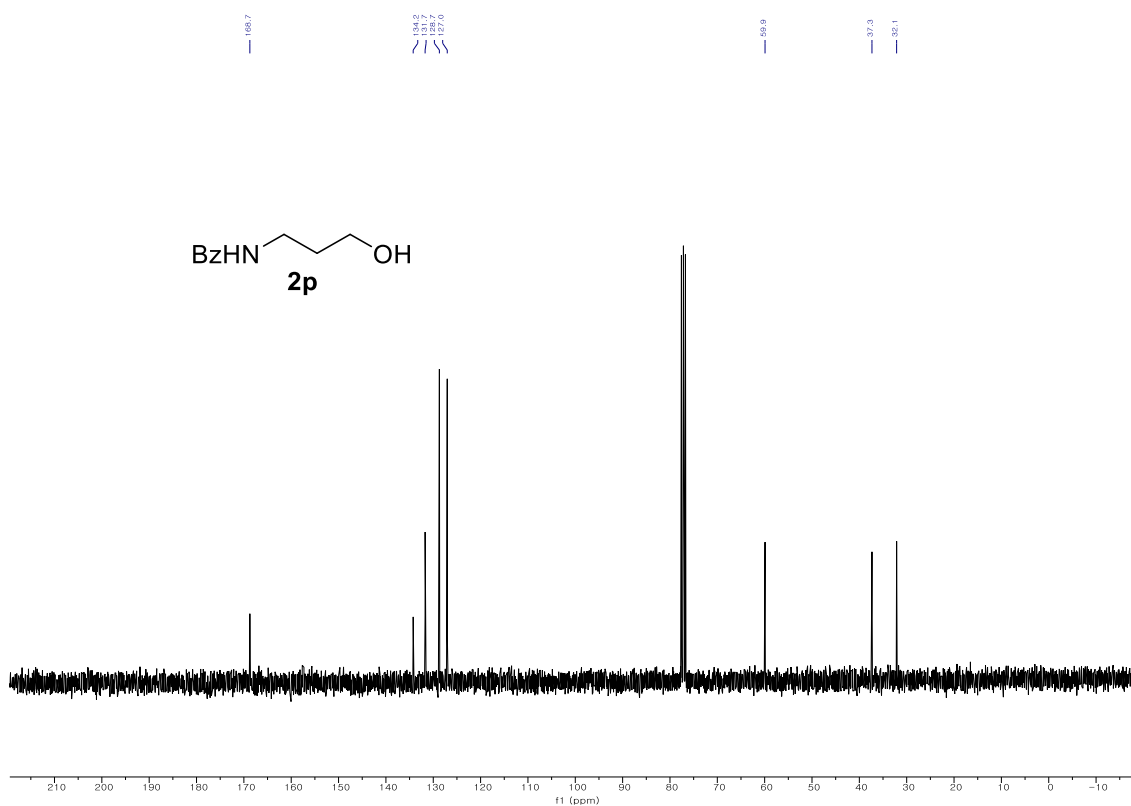


**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2o**

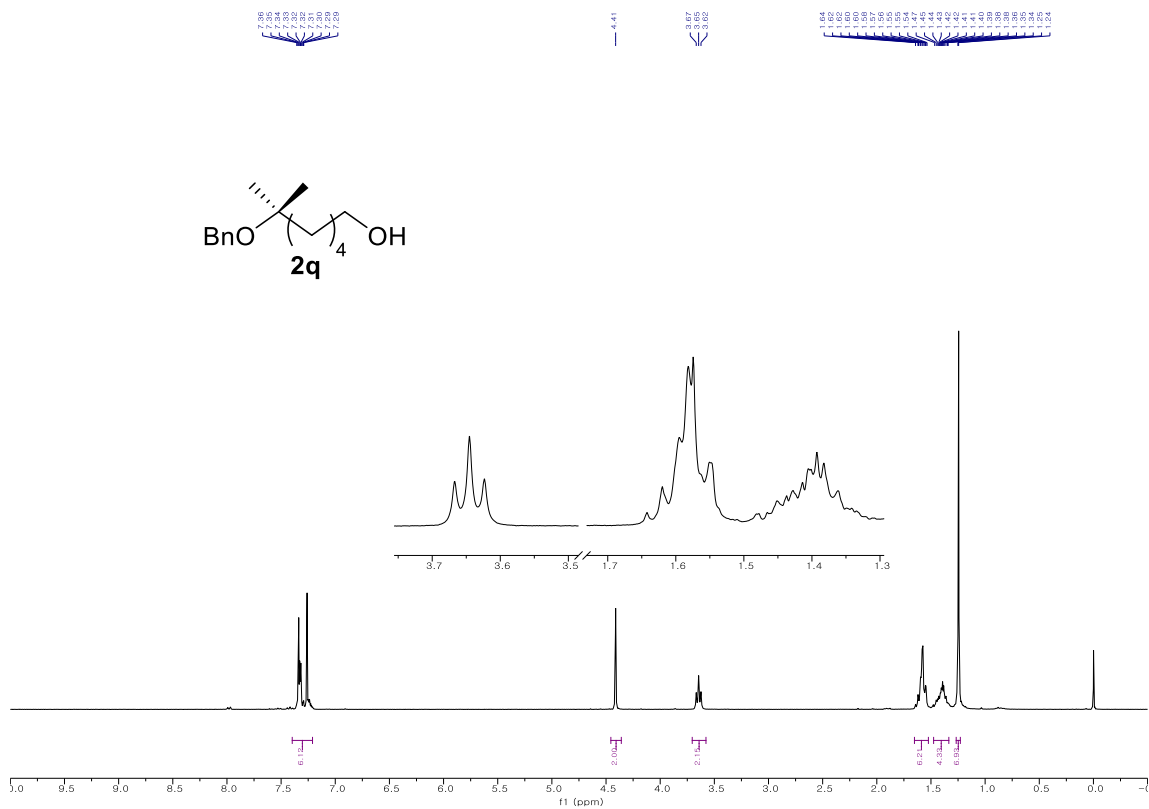




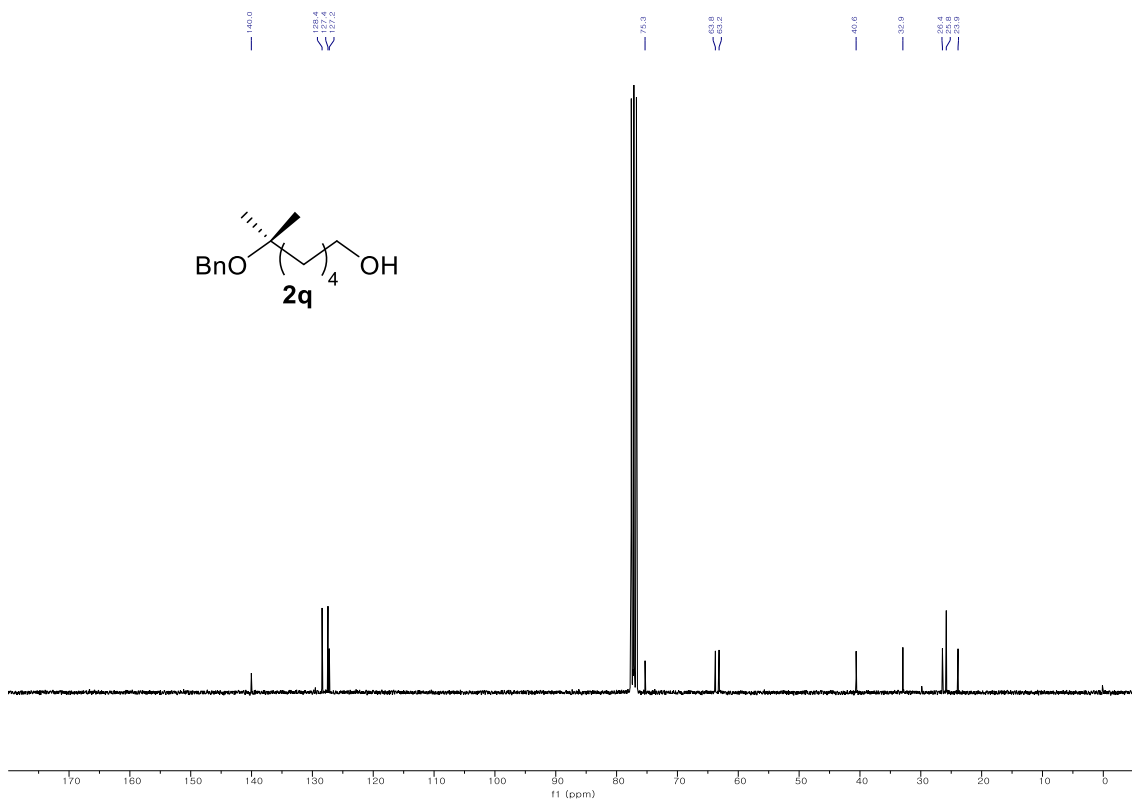
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2p**



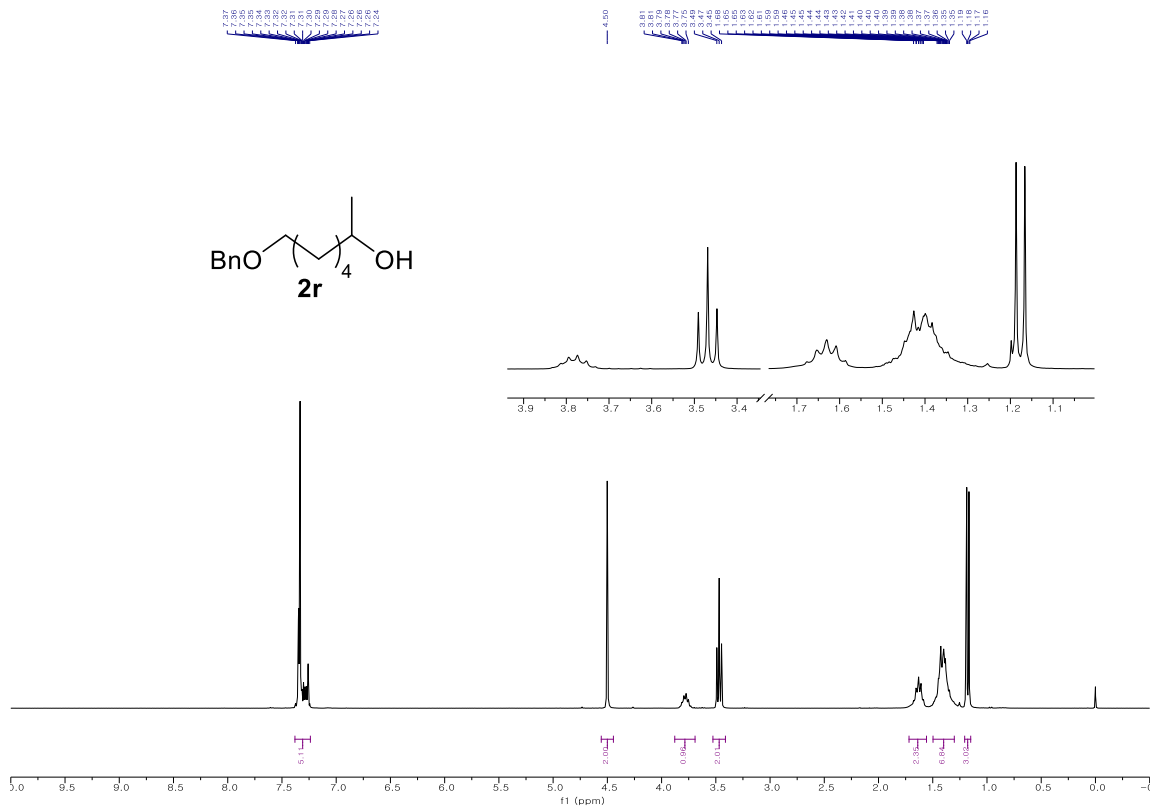
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2p**



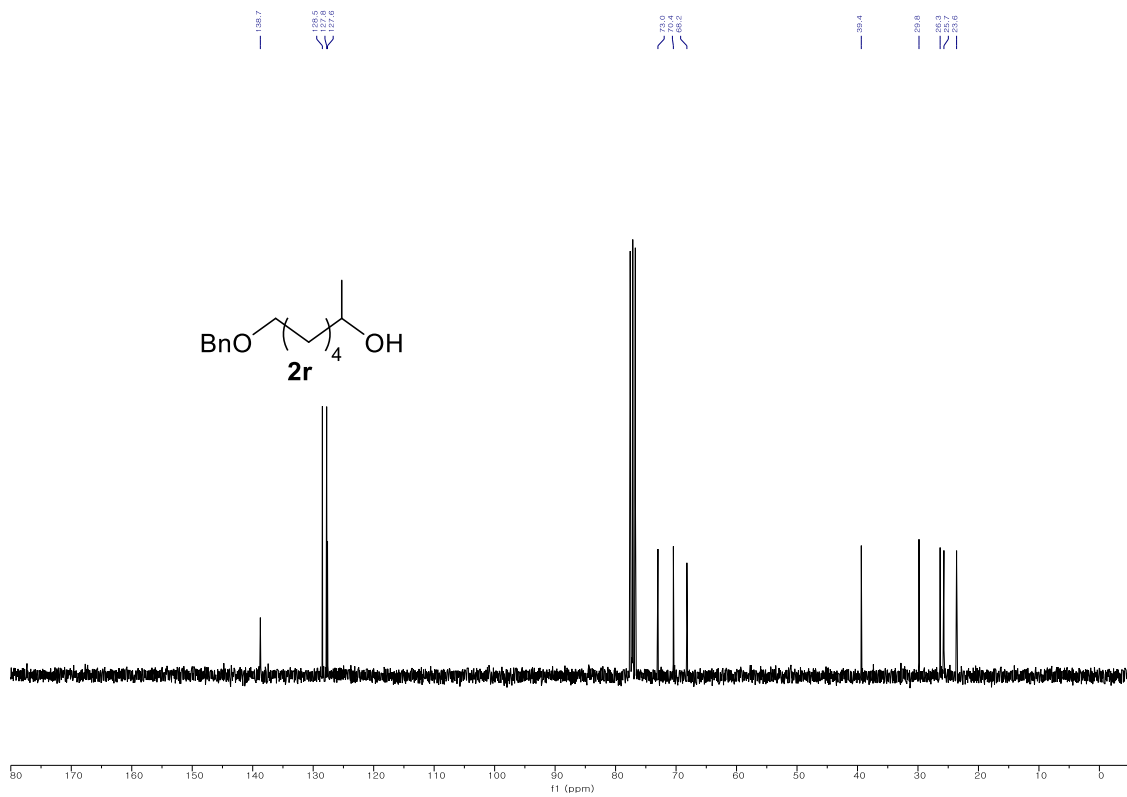
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2q**



<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2q**

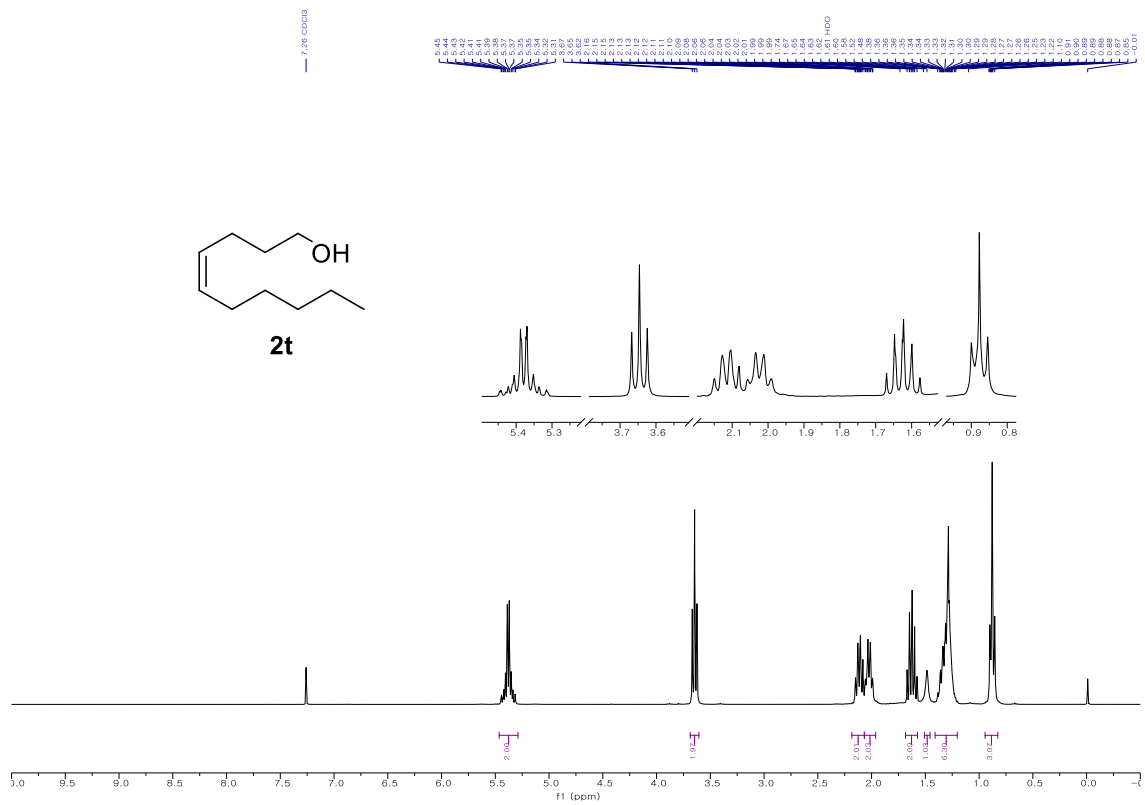


**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2r**

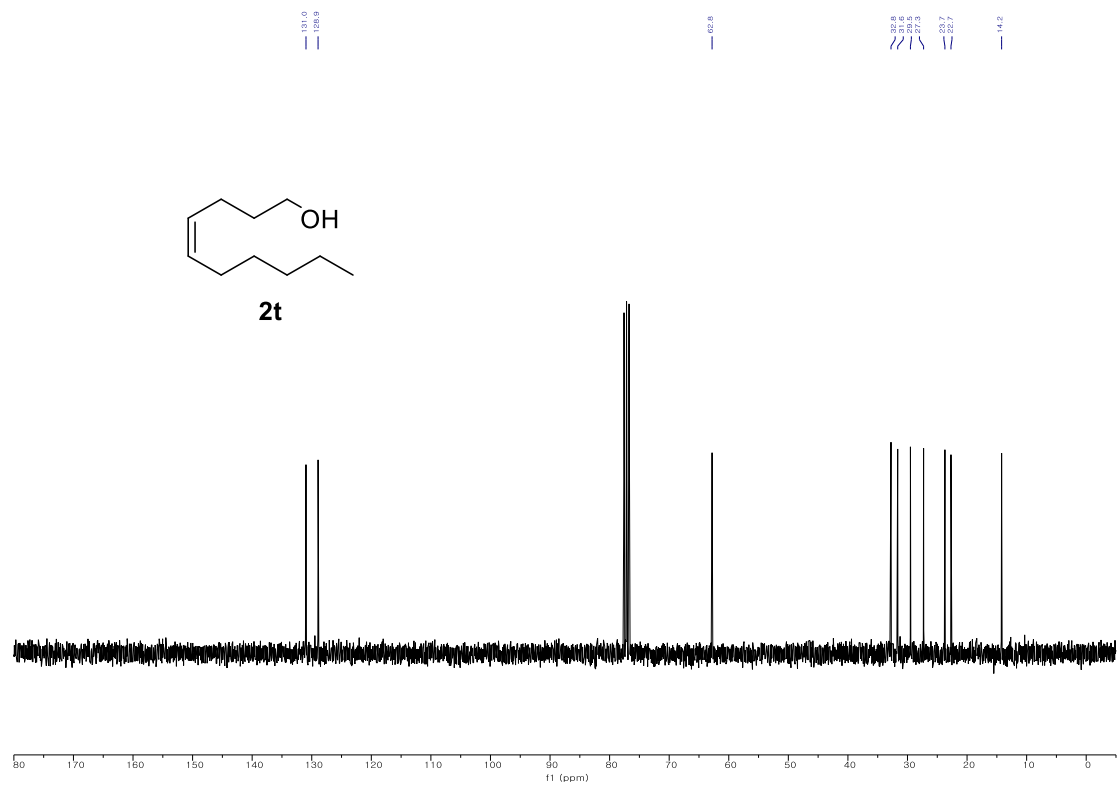


**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2r**

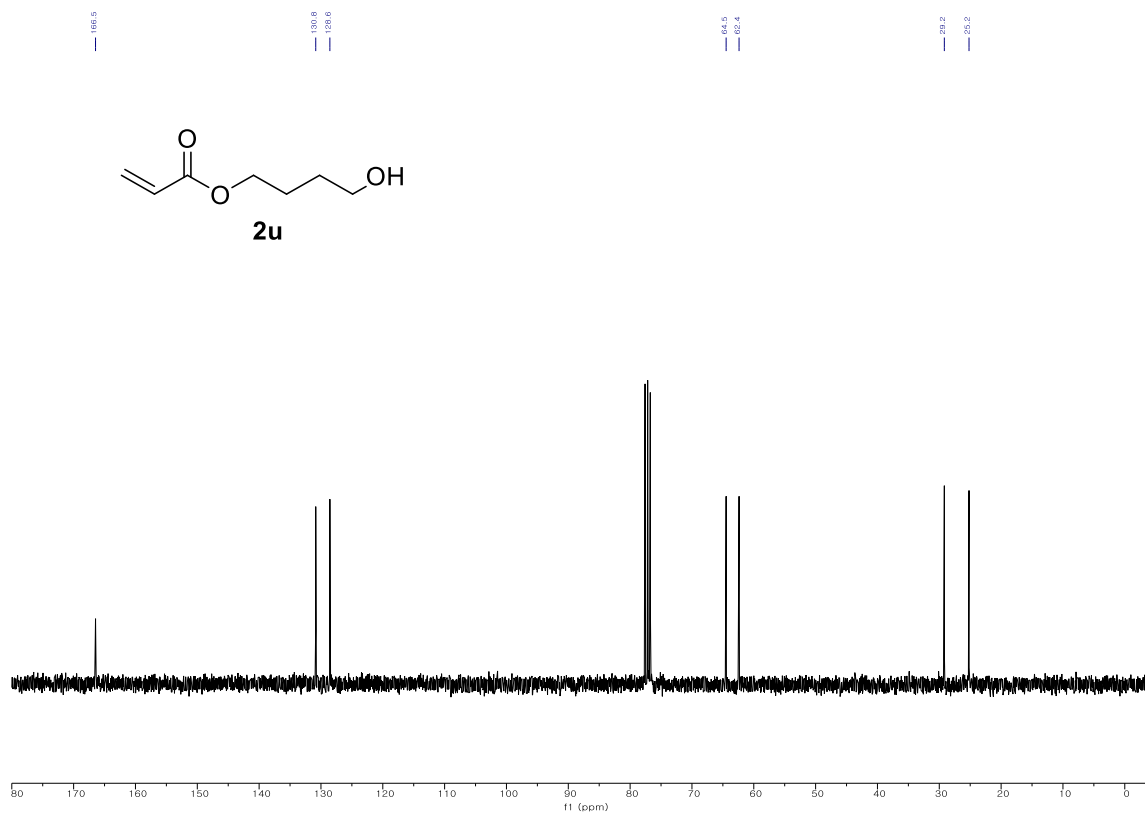
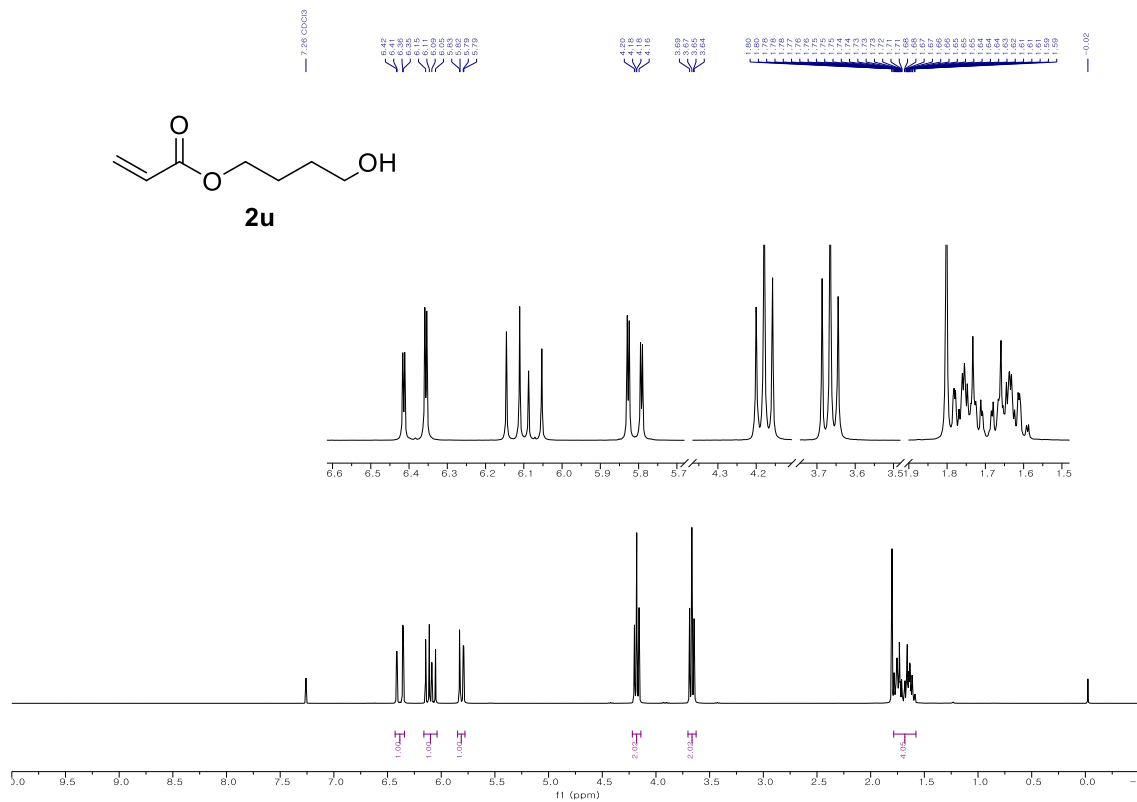




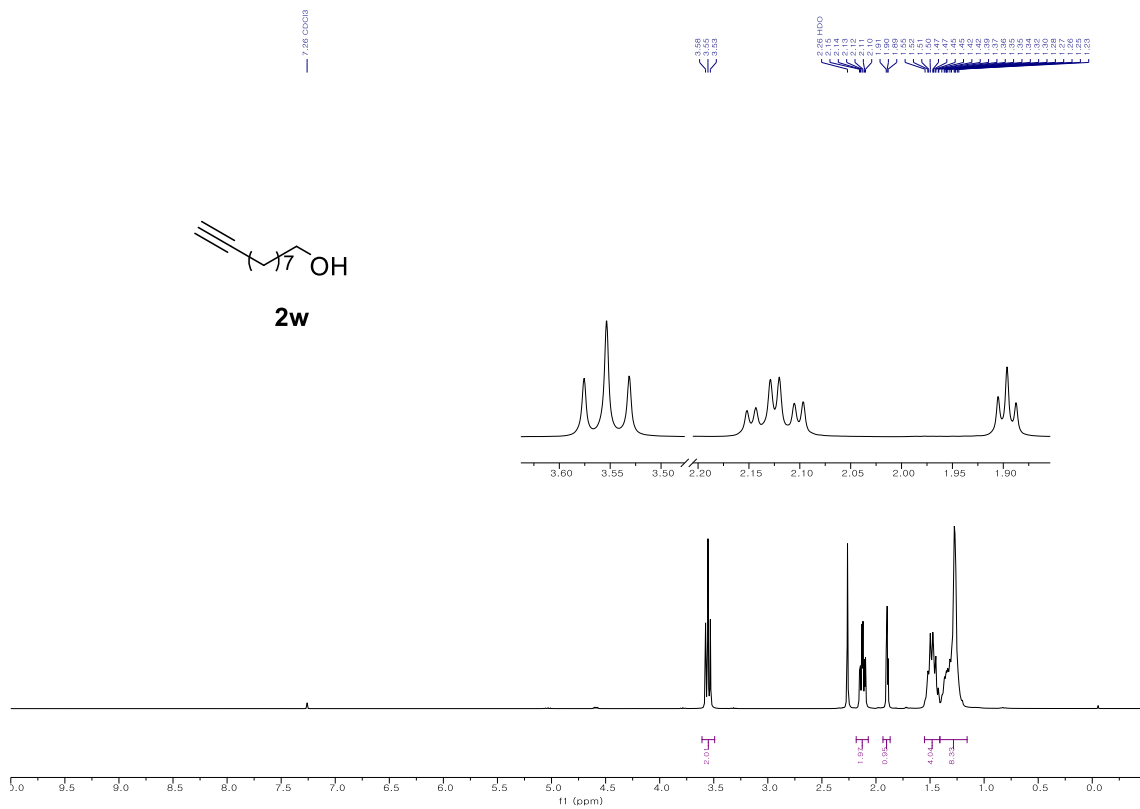
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2t**



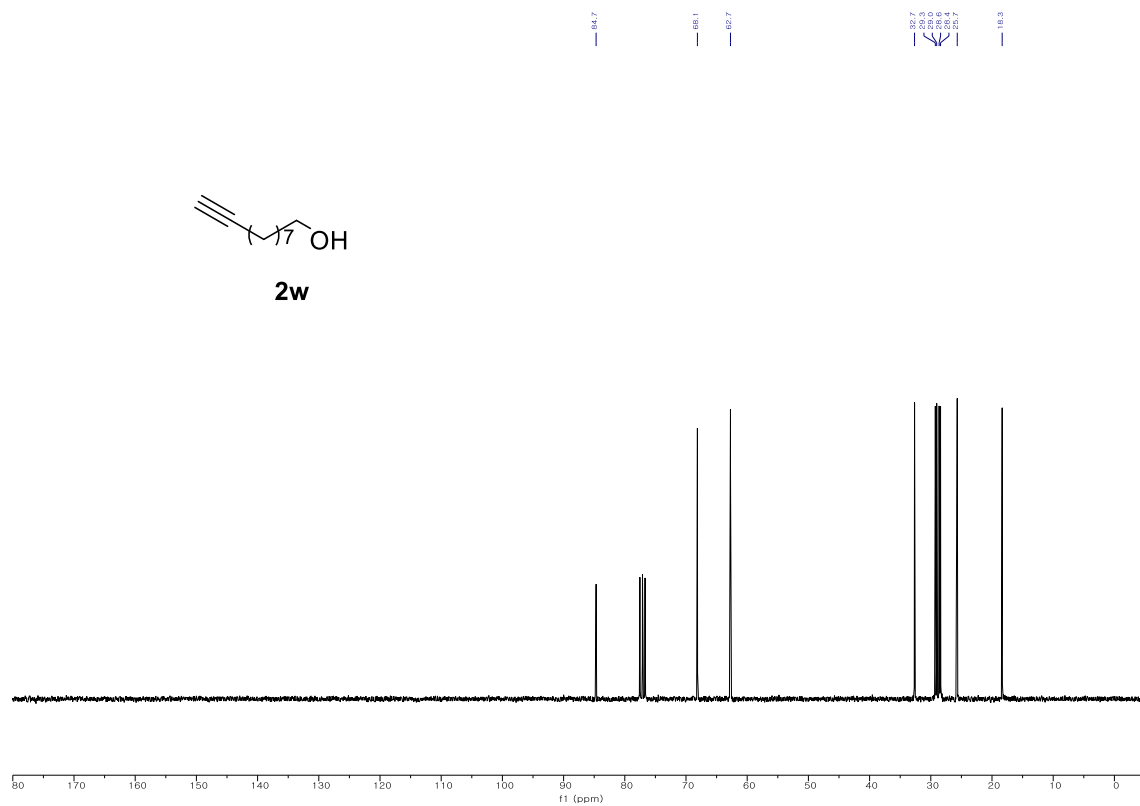
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2t**





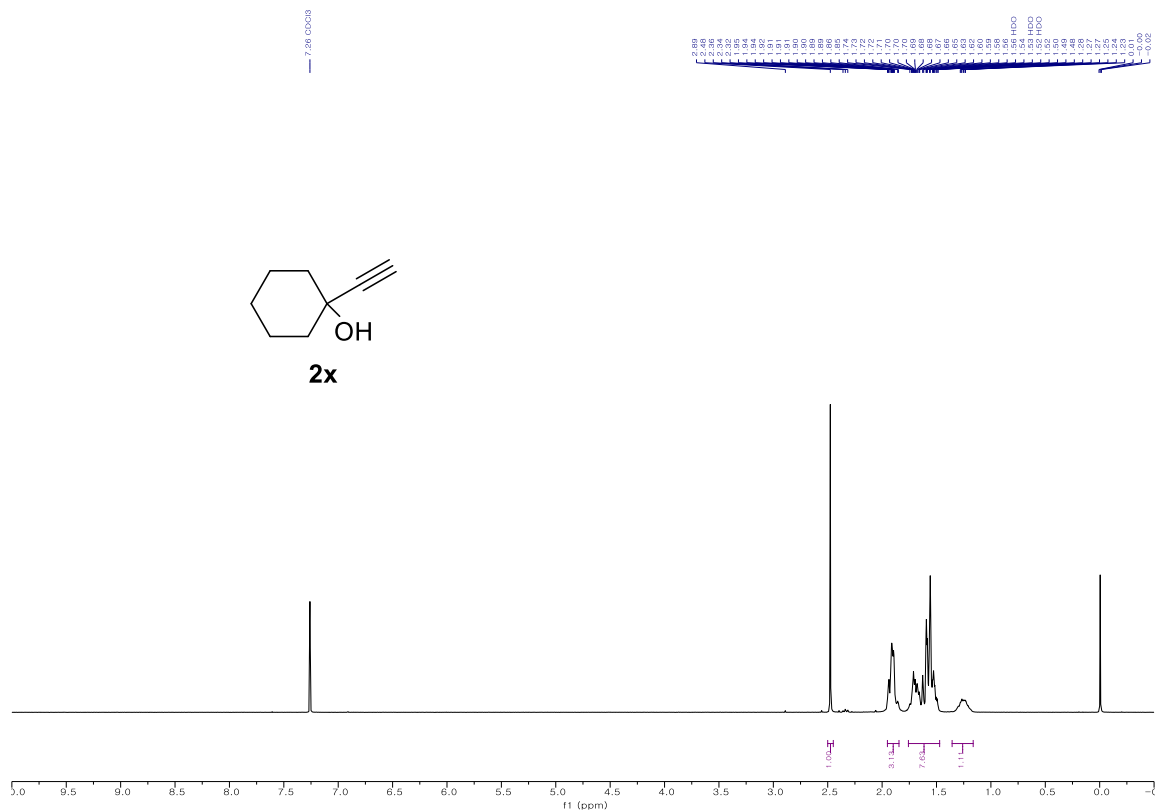


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2w**

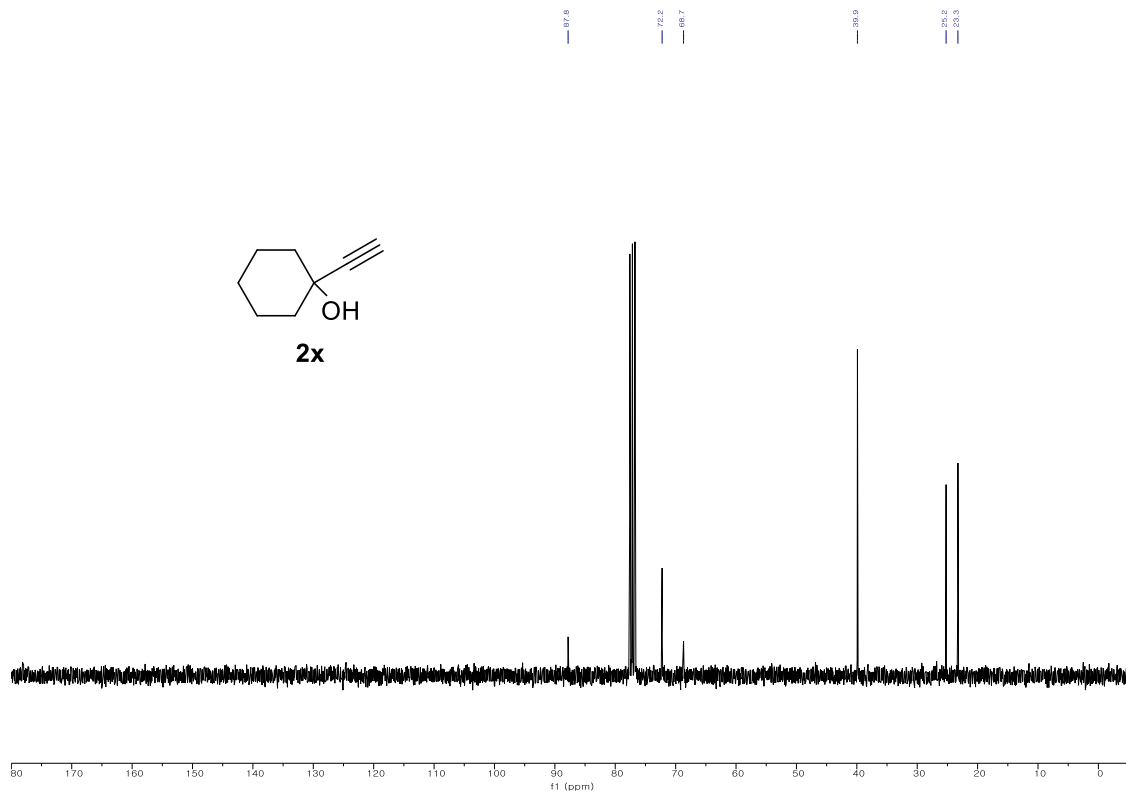


<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2w**

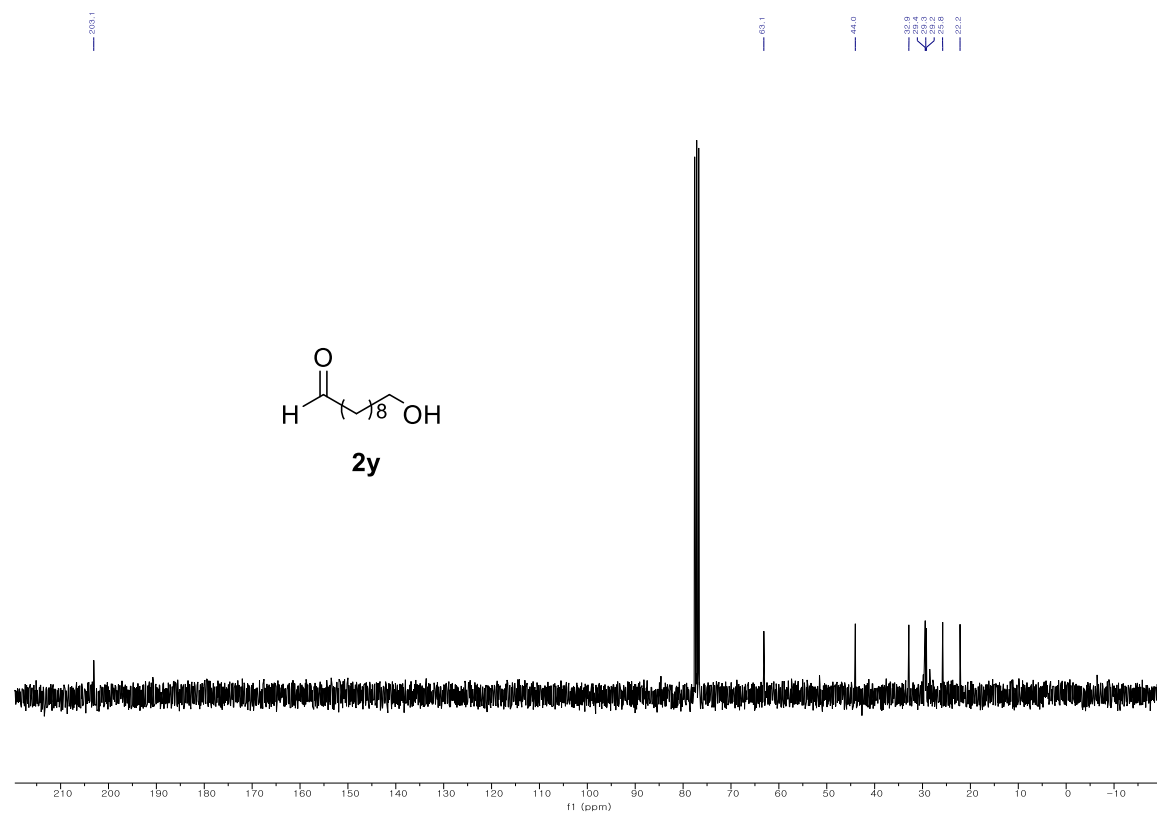
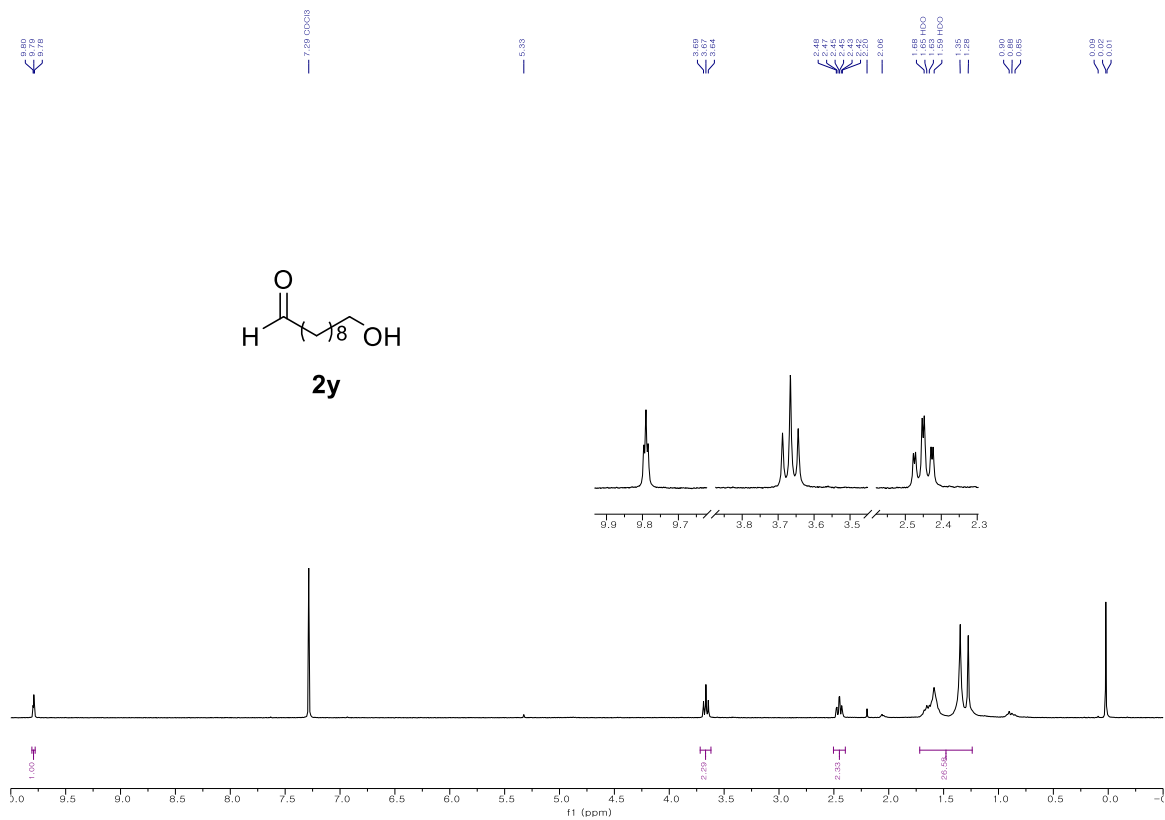




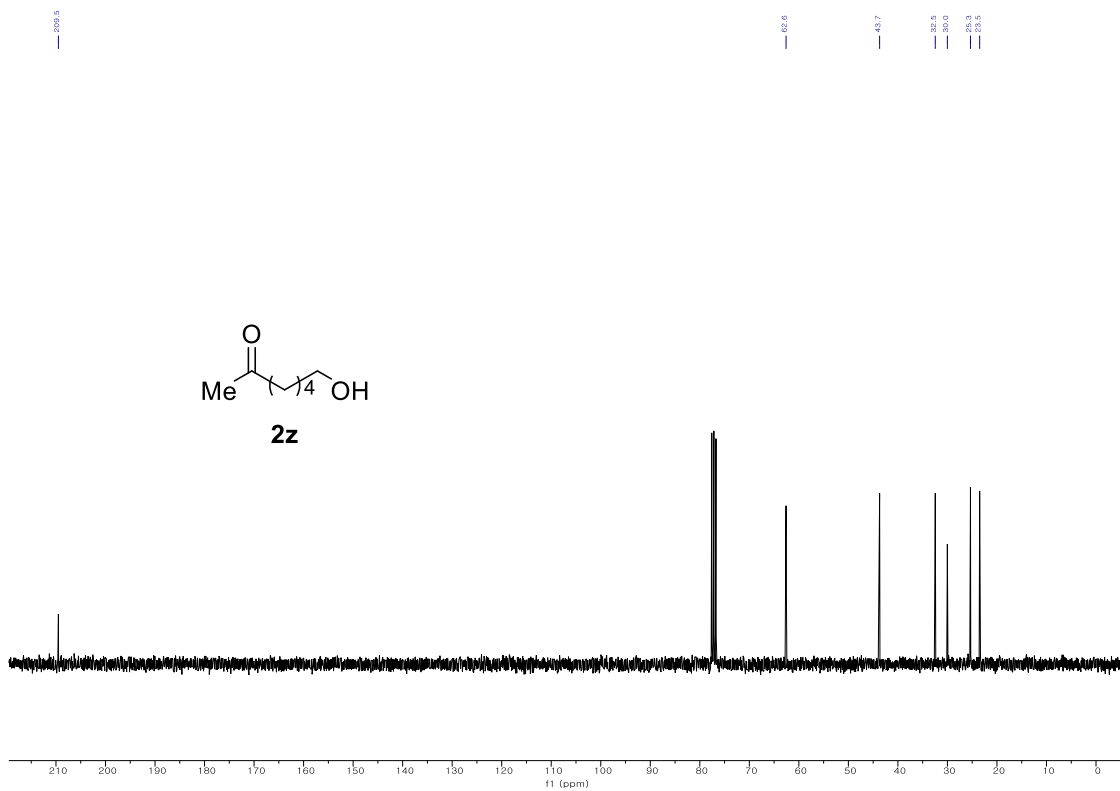
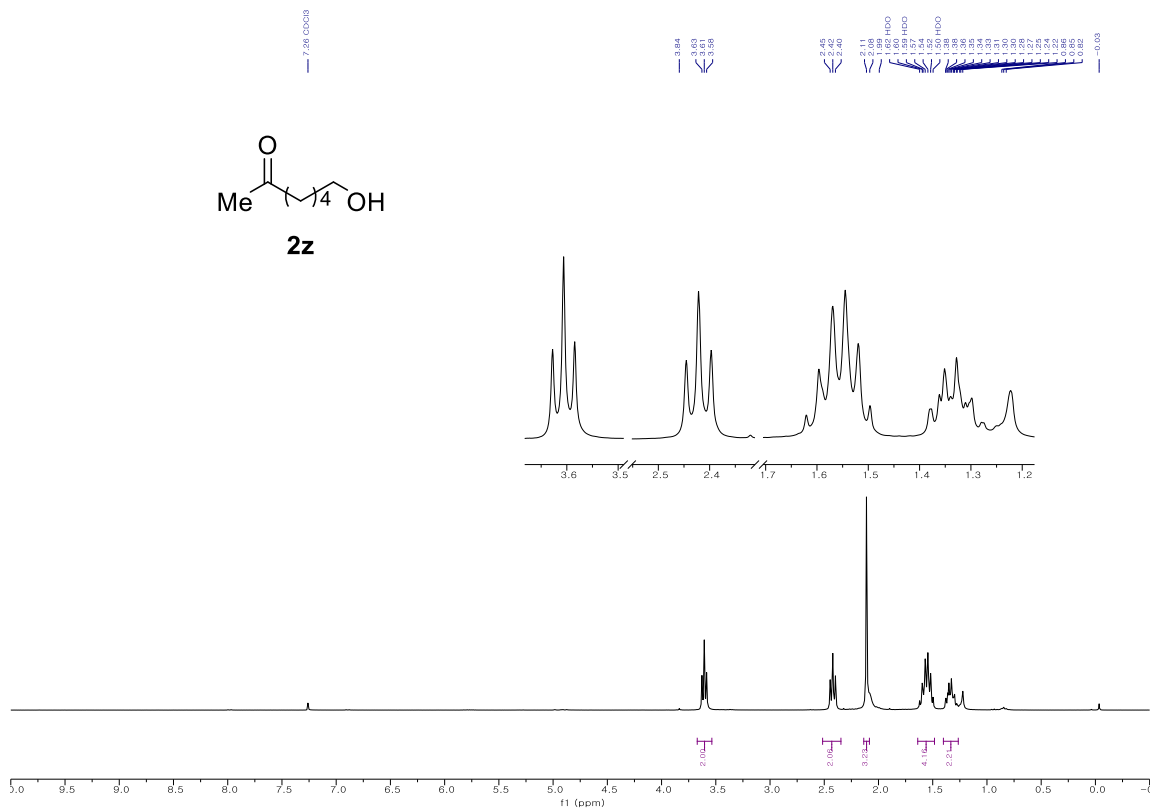
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2x**

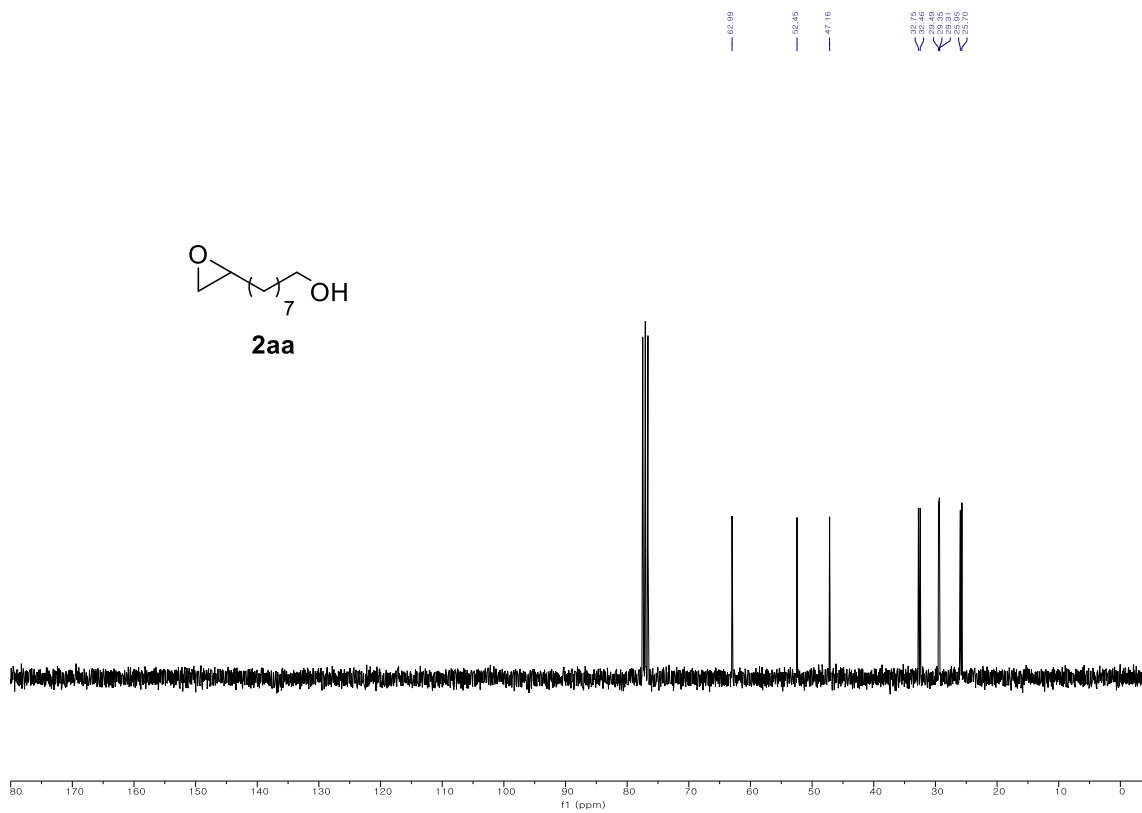
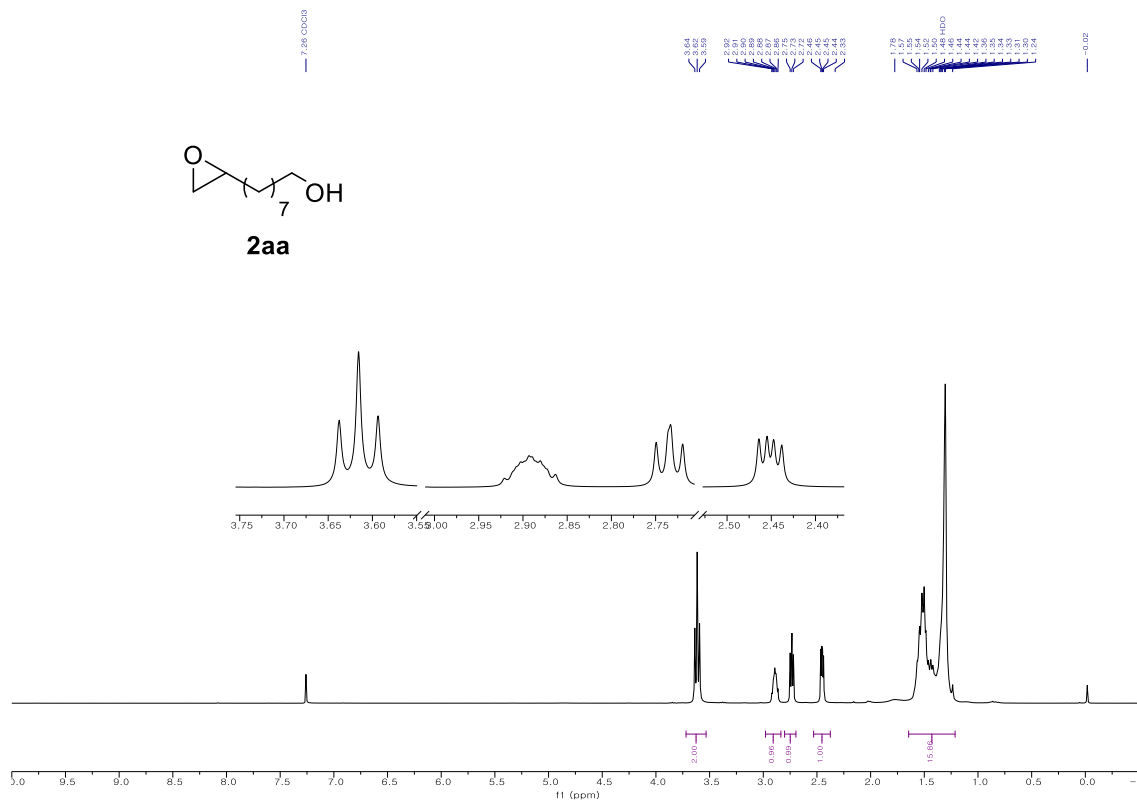


<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of **2x**

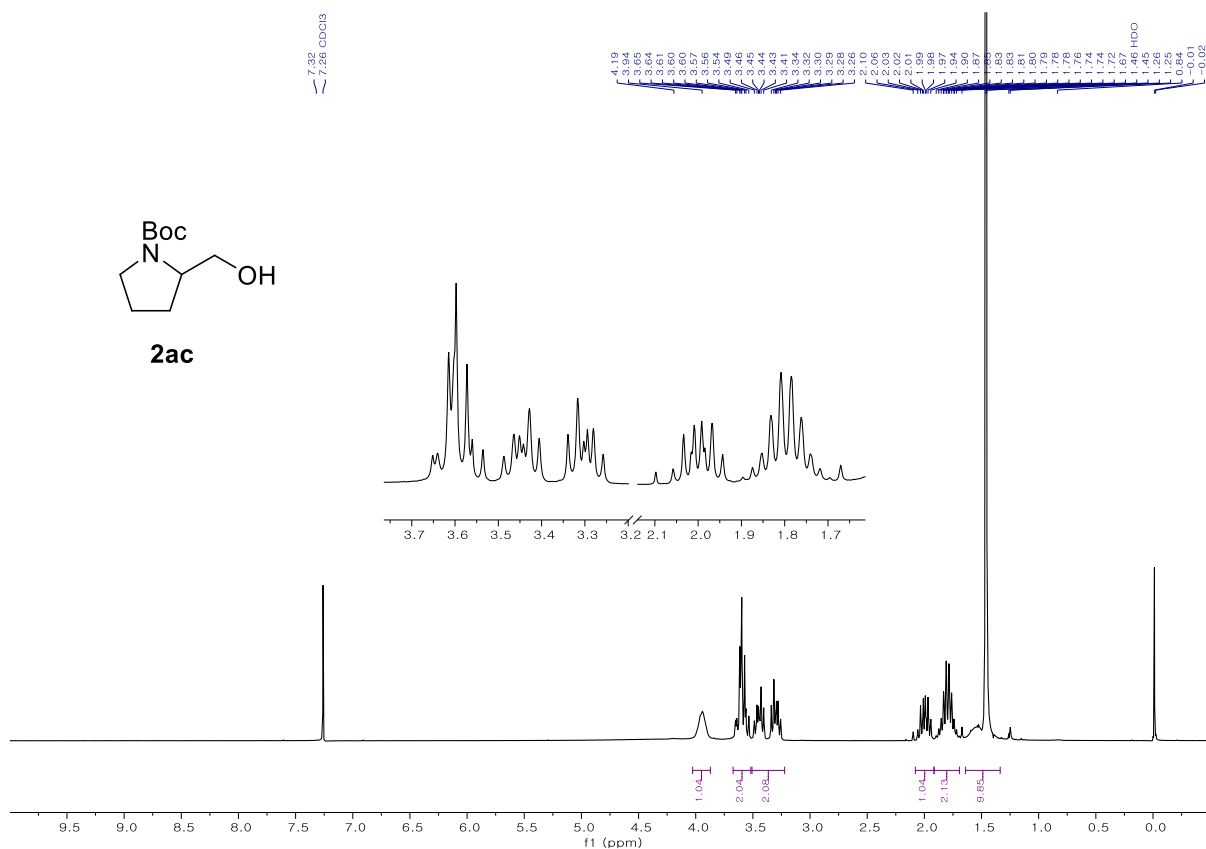


**13C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) of 2y**

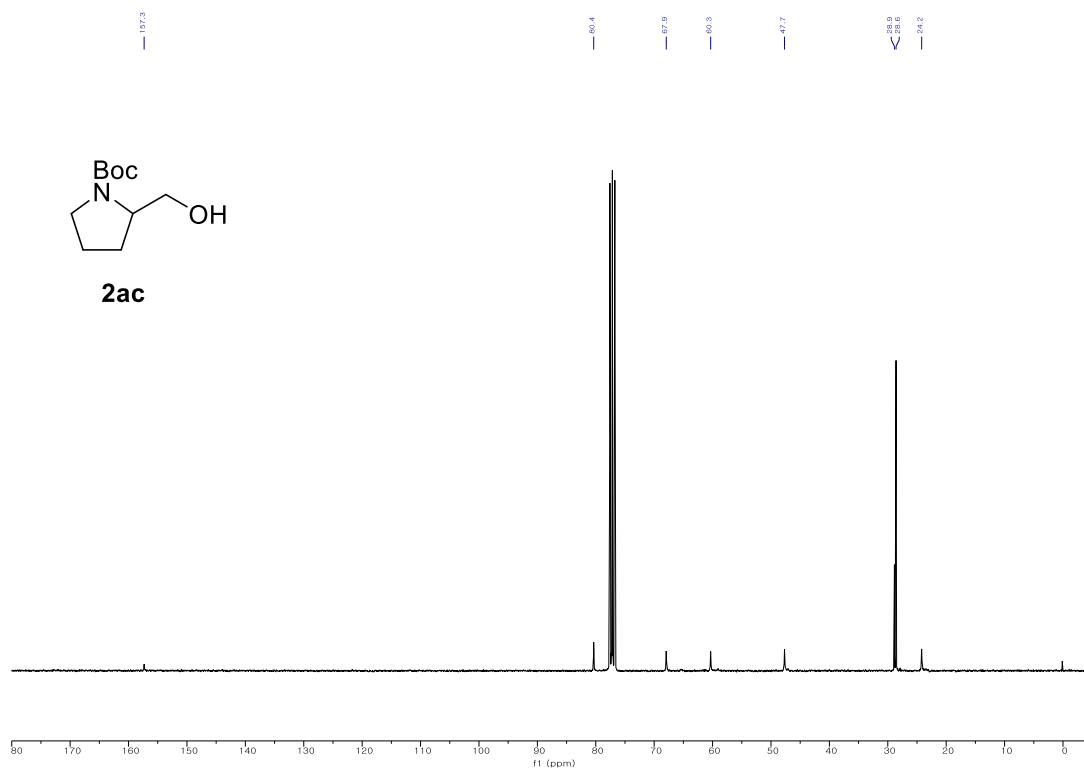






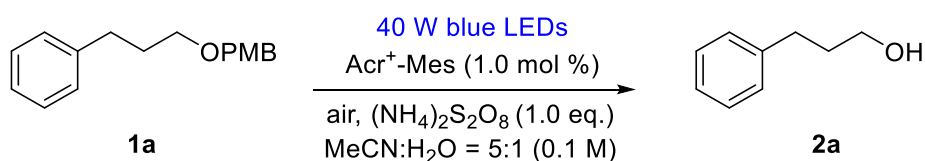


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2ac**

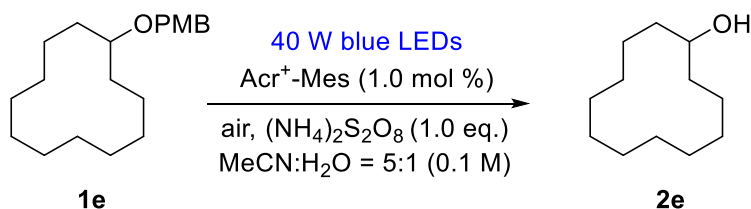


$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) of **2ac**

### IV -3-3. 그램 스케일의 PMB 탈보호 방법 (2a 와 2e)



마그네틱바를 넣은 100ml 둥근 플라스크에 1a (1.1g, 4.29mmol), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (979 mg, 1.0 equiv) and Acr<sup>+</sup>-Mes (17.6 mg, 1.0 mol %) 을 넣어준다 그후 공기 포화된 용매 MeCN 과 H<sub>2</sub>O (0.1M for 1, 5:1 비율) 을 넣어준다. 반응 혼합물을 40W Kessil 블루 LED로 조사하고 반응 온도는 20 ~ 30 도를 유지하여 반응을 돌려준다. 후에 TLC 모니터링을 통해서 반응이 완료되면, 혼합물에 포화된 NaHCO<sub>3</sub> 수용액을 넣어준다. 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 세번 추출한 뒤, 황산마그네슘을 이용하여 용액의 물을 제거하고 필터를 통해 여과시킨다. 이후 깨끗한 용액을 로터리 베이퍼를 통해서 용매를 제거하고 관 크로마토 그래피 (SiO<sub>2</sub>)는 알코올 2 (435mg, 74%) 을 분리/정제 해주었다. (전개액: ethyl acetate/hexanes or DCM/methanol )



마그네틱바를 넣은 100ml 둥근 플라스크에 1a (1.0g, 3.28mmol), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (979 mg, 1.0 equiv) and Acr<sup>+</sup>-Mes (17.6 mg, 1.0 mol %) 을 넣어준다 그후 공기 포화된 용매 MeCN 과 H<sub>2</sub>O (0.1M for 1, 5:1 비율) 을 넣어준다. 반응 혼합물을 40W Kessil 블루 LED로 조사하고 반응 온도는 20 ~ 30 도를 유지하여 반응을 돌려준다. 후에 TLC 모니터링을 통해서 반응이 완료되면, 혼합물에 포화된 NaHCO<sub>3</sub> 수용액을 넣어준다. 혼합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 세번 추출한 뒤, 황산마그네슘을 이용하여 용액의 물을 제거하고 필터를 통해 여과시킨다. 이후 깨끗한 용액을 로터리 베이퍼를 통해서 용매를 제거하고 관 크로마토 그래피 (SiO<sub>2</sub>)는 알코올 2 (484mg, 80%) 을 분리/정제 해주었다. (전개액: ethyl acetate/hexanes or DCM/methanol )

## V . 참고문헌

1. (a) Schelhaas, M.; Waldmann, H. Protecting Group Strategies in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2056-2083; (b) Jarowicki, K.; Kocienski, P. Protecting groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2109-2135; (c) Wuts, P. G. M., *Green's Protective Groups in Organic Synthesis*, 5th ed.; John Wiley and Sons: New Jersey, 2014.
2. Bal, B. S.; Kochhar, K. S.; Pinnick, H. W. Oxidation of benzyl ethers. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1492-1493.
3. (a) Miller, L. L.; Wolf, J. F.; Mayeda, E. A. Electrooxidative cleavage of benzylic ethers and esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3306-3307; (b) Mayeda, E. A.; Miller, L. L.; Wolf, J. F. Electrooxidation of benzylic ethers, esters, alcohols, and phenyl epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6812-6816.
4. (a) Oikawa, Y.; Yoshioka, T.; Yonemitsu, O. Specific removal of o-methoxybenzyl protection by DDQ oxidation. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 885-888; (b) Horita, K.; Yoshioka, T.; Tanaka, T.; Oikawa, Y.; Yonemitsu, O. On the selectivity of deprotection of benzyl, mpm (4-methoxybenzyl) and dmpm (3,4-dimethoxybenzyl) protecting groups for hydroxy functions. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3021-3028; (c) Johansson, R.; Samuelsson, B. Regioselective reductive ring-opening of 4-methoxybenzylidene acetals of hexopyranosides. Access to a novel protecting-group strategy. Part 1. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2371-2374; (d) Classon, B.; Garegg, P. J.; Samuelsson, B. The p-methoxybenzyl group as protective group of the anomeric center selective conversions of hydroxyl groups into bromo groups in p methoxybenzyl 2-deoxy-2-phthalimido beta-d-glucopyranoside. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1984**, *38*, 419-422.
5. (a) Weinreb, S. M.; Epling, G. A.; Comi, R.; Reitano, M. Efficacious cleavage of the benzyl ether protecting group by electrochemical oxidation. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1356-1358; (b) Vaxelaire, C.; Souquet, F.; Lannou, M. I.; Ardisson, J.; Royer, J. Anodic Oxidation: An Attractive Alternative to CAN-Mediated Cleavage of para-Methoxyphenyl Ethers. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3138-3140; (c) Green, R. A.; Jolley, K. E.; Al-Hadedi, A. A. M.; Pletcher, D.; Harrowven, D. C.; De Frutos, O.; Mateos, C.; Klauber, D. J.; Rincón, J. A.; Brown, R. C. D. Electrochemical Deprotection of para-Methoxybenzyl Ethers in a Flow Electrolysis Cell. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2050-2053.
6. (a) Tucker, J. W.; Narayanam, J. M. R.; Shah, P. S.; Stephenson, C. R. J. Oxidative photoredox catalysis: mild and selective deprotection of PMB ethers mediated by visible light. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5040-5042; (b) Liu, Z.; Zhang, Y.; Cai, Z.; Sun, H.; Cheng, X. Photoredox Removal of p-Methoxybenzyl Ether Protecting Group with Hydrogen Peroxide as Terminal Oxidant. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 589-593.
7. (a) Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. N. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527-532; (b) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102-113; (c) Xuan, J.; Xiao, W.-J. Visible-Light Photoredox Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828-6838; (d) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363; (e) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K. Organic synthetic transformations using organic dyes as photoredox catalysts. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6059-6071; (f) Chatterjee, T.; Iqbal, N.; You, Y.; Cho, E. J. Controlled Fluoroalkylation Reactions by Visible-Light Photoredox Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2284-2294; (g) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. Organic Photoredox



- Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166; (h) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898-6926; (i) Zhou, L.; Lokman Hossain, M.; Xiao, T. Synthesis of N-Containing Heterocyclic Compounds Using Visible-light Photoredox Catalysis. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 319-334.
8. (a) Shi, L.; Xia, W. Photoredox functionalization of C–H bonds adjacent to a nitrogen atom. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687-7697; (b) Hu, J.; Wang, J.; Nguyen, T. H.; Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977-2001; (c) Morris, S. A.; Wang, J.; Zheng, N. The Prowess of Photogenerated Amine Radical Cations in Cascade Reactions: From Carbocycles to Heterocycles. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1957-1968; (d) Nakajima, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. Synthetic Utilization of  $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals and Related Species in Visible Light Photoredox Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1946-1956.
9. (a) Zuo, Z.; Ahneman, D. T.; Chu, L.; Terrett, J. A.; Doyle, A. G.; MacMillan, D. W. C. Merging photoredox with nickel catalysis: Coupling of  $\alpha$ -carboxyl sp<sup>3</sup>-carbons with aryl halides. *Science* **2014**, *345*, 437-440; (b) Noble, A.; McCarver, S. J.; MacMillan, D. W. C. Merging Photoredox and Nickel Catalysis: Decarboxylative Cross-Coupling of Carboxylic Acids with Vinyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 624-627; (c) Capaldo, L.; Buzzetti, L.; Merli, D.; Fagnoni, M.; Ravelli, D. Smooth Photocatalyzed Benzoylation of Electrophilic Olefins via Decarboxylation of Arylacetic Acids. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7102-7109; (d) Huang, H.; Jia, K.; Chen, Y. Radical Decarboxylative Functionalizations Enabled by Dual Photoredox Catalysis. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4983-4988; (e) Bai, Q.-F.; Jin, C.; He, J.-Y.; Feng, G. Carbamoyl Radicals via Photoredox Decarboxylation of Oxamic Acids in Aqueous Media: Access to 3,4-Dihydroquinolin-2(1H)-ones. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2172-2175; (f) Till, N. A.; Smith, R. T.; MacMillan, D. W. C. Decarboxylative Hydroalkylation of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5701-5705.
10. (a) Margrey, K. A.; McManus, J. B.; Bonazzi, S.; Zecri, F.; Nicewicz, D. A. Predictive Model for Site-Selective Aryl and Heteroaryl C–H Functionalization via Organic Photoredox Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11288-11299; (b) McManus, J. B.; Nicewicz, D. A. Direct C–H Cyanation of Arenes via Organic Photoredox Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2880-2883; (c) Tay, N. E. S.; Nicewicz, D. A. Cation Radical Accelerated Nucleophilic Aromatic Substitution via Organic Photoredox Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16100-16104.
11. (a) Hamilton, D. S.; Nicewicz, D. A. Direct Catalytic Anti-Markovnikov Hydroetherification of Alkenols. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18577-18580; (b) Wilger, D. J.; Gesmundo, N. J.; Nicewicz, D. A. Catalytic hydrotrifluoromethylation of styrenes and unactivated aliphatic alkenes via an organic photoredox system. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3160-3165; (c) Margrey, K. A.; Nicewicz, D. A. A General Approach to Catalytic Alkene Anti-Markovnikov Hydrofunctionalization Reactions via Acridinium Photoredox Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1997-2006; (d) Yang, B.; Lu, Z. Visible light-promoted dihydroxylation of styrenes with water and dioxygen. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12634-12637; (e) Yang, B.; Lu, Z. Visible-Light-Promoted Metal-Free Aerobic Hydroxyazidation of Alkenes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8362-8365.
12. (a) Jang, G. S.; Lee, J.; Seo, J.; Woo, S. K. Synthesis of 4-Isoxazolines via Visible-Light Photoredox-Catalyzed [3 + 2] Cycloaddition of Oxaziridines with Alkynes. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6448-6451; (b) Khatun, N.;

- Kim, M. J.; Woo, S. K. Visible-Light Photoredox-Catalyzed Hydroalkoxymethylation of Activated Alkenes Using  $\alpha$ -Silyl Ethers as Alkoxyethyl Radical Equivalents. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6239-6243.
13. (a) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion with a Much Longer Lifetime and Higher Energy Than That of the Natural Photosynthetic Reaction Center. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600-1601; (b) Ohkubo, K.; Mizushima, K.; Iwata, R.; Souma, K.; Suzuki, N.; Fukuzumi, S. Simultaneous production of p-tolualdehyde and hydrogen peroxide in photocatalytic oxygenation of p-xylene and reduction of oxygen with 9-mesityl-10-methylacridinium ion derivatives. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 601-603.
14. (a) Li, X.; Gu, X.; Li, Y.; Li, P. Aerobic Transition-Metal-Free Visible-Light Photoredox Indole C-3 Formylation Reaction. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1897-1900; (b) Liang, Z.; Xu, S.; Tian, W.; Zhang, R. Eosin Y-catalyzed visible-light-mediated aerobic oxidative cyclization of N,N-dimethylanilines with maleimides. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 425-430; (c) Ye, C.; Zhang, Y.; Ding, A.; Hu, Y.; Guo, H. Visible light sensitizer-catalyzed highly selective photo oxidation from thioethers into sulfoxides under aerobic condition. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 2205.
15. (a) White, H. S.; Bard, A. J. Electrogenerated chemiluminescence. 41. Electrogenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the Ru(2,21 - bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> system in acetonitrile-water solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6891-6895; (b) Dai, C.; Meschini, F.; Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. Friedel-Crafts Amidoalkylation via Thermolysis and Oxidative Photocatalysis. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4425-4431; (c) Jin, J.; MacMillan, D. W. C. Direct  $\alpha$ -Arylation of Ethers through the Combination of Photoredox-Mediated C-H Functionalization and the Minisci Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1565-1569; (d) Li, X.; Che, X.; Chen, G.-H.; Zhang, J.; Yan, J.-L.; Zhang, Y.-F.; Zhang, L.-S.; Hsu, C.-P.; Gao, Y. Q.; Shi, Z.-J. Direct Oxidation of Aliphatic C-H Bonds in Amino-Containing Molecules under Transition-Metal-Free Conditions. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1234-1237; (e) Garza-Sanchez, R. A.; Tlahuext-Aca, A.; Tavakoli, G.; Glorius, F. Visible Light-Mediated Direct Decarboxylative C-H Functionalization of Heteroarenes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4057-4061.
16. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.
17. Jung, M. E.; Koch, P. Mild, selective deprotection of PMB ethers with triflic acid/1,3-dimethoxybenzene. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6051-6054.
18. Kallmeier, F.; Irrgang, T.; Dietel, T.; Kempe, R. Highly Active and Selective Manganese C=O Bond Hydrogenation Catalysts: The Importance of the Multidentate Ligand, the Ancillary Ligands, and the Oxidation State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11806-11809.
19. Baker, B. A.; Bošković, Ž. V.; Lipshutz, B. H. (BDP)CuH: A "Hot" Stryker's Reagent for Use in Achiral Conjugate Reductions. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 289-292.
20. Rival, N.; Albornoz Grados, A.; Schiavo, L.; Colobert, F.; Hanquet, G. Mild deprotection of PMB ethers using tert-butyl bromide. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6823-6826.
21. Movassaghi, M.; Schmidt, M. A. N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Amidation of Unactivated Esters with Amino Alcohols. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453-2456.
22. Marczak, S.; Michalak, K.; Urbańczyk-Lipkowska, Z.; Wicha, J. Total Synthesis of 25-Hydroxy Vitamin D<sub>3</sub> Northern Portion, Involving Tandem Conjugate Additions. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2218-2223.

23. Booth, Y. K.; Hayes, P. Y.; Moore, C. J.; Lambert, L. K.; Kitching, W.; De Voss, J. J. Synthesis and absolute configuration of a constitutionally-new [5.6] spiroacetal from *B. tryoni* (Queensland fruit fly). *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1111-1117.
24. Ramanathan, M.; Hou, D.-R. Cleavage of benzyl ethers by triphenylphosphine hydrobromide. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6143-6145.
25. Ehrlich, G.; Stark, C. B. W. Total Synthesis of Cytospolide D and Its Biomimetic Conversion to Cytospolides M, O, and Q. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4802-4805.
26. Masakazu, N.; Wataru, K.; Jun-ichi, M.; Teruaki, M. An Efficient Method for the p-Methoxybenzylation of Hydroxy Groups with 2-(4-Methoxybenzyloxy)-3-nitropyridine. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 424-425.
27. Kumar, G. S.; Kumar, P.; Kapur, M. Traceless Directing-Group Strategy in the Ru-Catalyzed, Formal [3 + 3] Annulation of Anilines with Allyl Alcohols: A One-Pot, Domino Approach for the Synthesis of Quinolines. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2494-2497.
28. Roulland, E.; Solanki, H.; Calabro, K.; Zubia, M.; Genta-Jouve, G.; Thomas, O. P. Stereochemical Study of Puna'auic Acid, an Allenic Fatty Acid from the Eastern Indo-Pacific Cyanobacterium *Pseudanabaena* sp. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2311-2314.
29. Jaschinski, T.; Hiersemann, M. {1,6}-Transannular Catalytic Asymmetric Gosteli–Claisen Rearrangement. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4114-4117.
30. Osako, T.; Torii, K.; Hirata, S.; Uozumi, Y. Chemoselective Continuous-Flow Hydrogenation of Aldehydes Catalyzed by Platinum Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Resin. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7371-7377.
31. Balas, L.; Bertrand-Michel, J.; Viars, F.; Faugere, J.; Lefort, C.; Caspar-Bauguil, S.; Langin, D.; Durand, T. Regiocontrolled syntheses of FAHFAs and LC-MS/MS differentiation of regioisomers. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 9012-9020.
32. Shen, Z.; Sheng, L.; Zhang, X.; Mo, W.; Hu, B.; Sun, N.; Hu, X. Aerobic oxidative deprotection of benzyl-type ethers under atmospheric pressure catalyzed by 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)/tert-butyl nitrite. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1579-1583.
33. Daw, P.; Kumar, A.; Espinosa-Jalapa, N. A.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Synthesis of Pyrazines and Quinoxalines via Acceptorless Dehydrogenative Coupling Routes Catalyzed by Manganese Pincer Complexes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7734-7741.
34. Sridharan, V.; Maiti, S.; Menéndez, J. C. Efficient Generation of Highly Functionalized Fused Oxazepine Frameworks Based on a CAN-Catalyzed Four-Component Tetrahydropyridine Synthesis/Ring-Closing Metathesis Sequence. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9365-9371.
35. Srikrishna, A.; Viswajanani, R.; Sattigeri, J. A.; Vijaykumar, D. A new, convenient reductive procedure for the deprotection of 4-methoxybenzyl (MPM) ethers to alcohols. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5961-5962.
36. Hirama, M.; Shimizu, M. Oxidation of Benzyl Ether to Benzoate by Ozone. *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 781-786.
37. Okada, M.; Kitagawa, O.; Fujita, M.; Taguchi, T. A mild method for generation of p-methoxybenzyl cation through NIS-mediated activation of p-methoxybenzyl 4-pentenyl ether. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8135-8142.

38. Mann, T. J.; Speed, A. W. H.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. Catalytic Z-Selective Cross-Metathesis with Secondary Silyl- and Benzyl-Protected Allylic Ethers: Mechanistic Aspects and Applications to Natural Product Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8395-8400.
39. Sabitha, G.; Nayak, S.; Bhikshapathi, M.; Chittapragada, M.; Yadav, J. S. Sequential One-Pot Isomerization-Wittig Olefination-Hydrogenation. *Synthesis* **2011**, *2011*, 3661-3668.
40. Reddy, G. S.; Padhi, B.; Bharath, Y.; Mohapatra, D. K. Total Synthesis of Four Isomers of the Proposed Structures of Cryptorigidifoliol K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6506-6509.
41. Commercially available in Aurora Building Blocks (<http://www.aurorafinechemicals.com>, CAS No.: 933736-33-5, Catalog No.: A05.829.103)
42. Monthiller, S.; Heck, M. P.; Mioskowski, C.; Lafargue, P.; Lellouche, J. P.; Masella, M. An efficient activation of the hydroxyl function by (diethylamino)sulfur trifluoride (DAST): Preparation of chiral polyoxygenated tetrahydrofurans by stereoselective benzyloxy group participation. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 145-151.

## VI . Acknowledgement

This work was supported by the 2016 Research Fund of University of Ulsan.