ジカチオン型有機光レドックス触媒を用いたカルボン酸の脱炭酸反応の反応機構解析

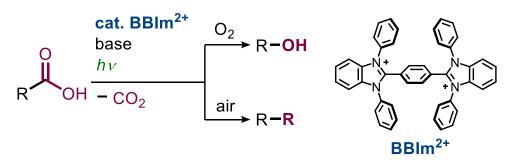
(阪大院工¹・阪大高等共創研究院²・阪大先導的学際研究機構³) ○宍道 航¹・久保 真依子¹・兒玉 拓也¹・大久保 敬²³・鳶巣 守¹

Mechanistic Studies on Decarboxylation Reaction of Carboxylic Acid Using a Dicationic Organic Photoredox Catalyst (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Institute for Advanced Co-Creation Studies and Institute for Academic Initiatives, Osaka University, ³Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University) Owataru Shinji, ¹ Maiko Kubo, ¹ Takuya Kodama, ¹ Kei Ohkubo, ^{2,3} Mamoru Tobisu ¹

Recently we have developed a new dication—type organic phororedox catalyst, BBIm²⁺. This catalyst has been used for the decarboxylative hydroxylation and dimerization reactions of benzylic carboxylic acids. The quantum yield for the photocatalytic hydroxylation reaction using BBIm²⁺ was higher than that for monocation analog, suggesting that the dicationic nature of BBIm²⁺ plays a key role in these decarboxylative reactions. Laser flash photolysis spectroscopy suggested photoinduced electron transfer within the ion pair complex composed of the triplet excited state of BBIm²⁺ and a carboxylate anion. ¹⁾

Keywords: Organic Photoredox Catalyst; Dication; Decarboxylation Reaction; Triplet Excited State

最近われわれは、新規なジカチオン型有機光レドックス触媒 BBIm²⁺を開発し、それを用いるベンジルカルボン酸の脱炭酸ヒドロキシ化及び二量化反応を達成した。この反応において、BBIm²⁺は対応するモノカチオン型触媒と比較し良好な反応量子収率を示しており、BBIm²⁺のジカチオン性が脱炭酸反応において鍵となる役割を果たしていることが示唆された。レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた反応機構解析により、三重項励起状態の触媒分子と基質との錯形成を鍵とする電子移動により反応が進行することが明らかになった「)。



1) Kodama, T.; Kubo, M.; Shinji, W.; Ohkubo, K.; Tobisu, M. Chem. Sci. 2020, 11, 12109.