

光レドックス反応によって安息香酸から生成するカルボキシラジカルを用いた HAT 反応の開発

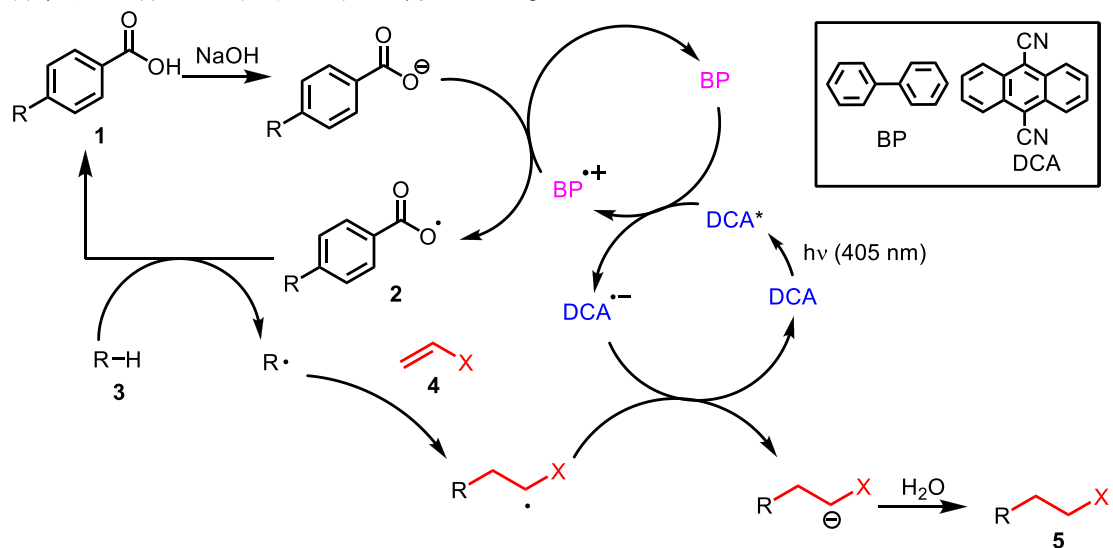
(福井大院工) ○廣瀬 雅望・吉見 泰治

Development of HAT Reaction Using Carboxy Radicals Generated from Benzoic Acid by Photoredox Reaction (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Masami Hirose, Yasuharu Yoshimi

Recently, we reported the generation of carboxyl radicals from benzoic acids with visible light irradiation, followed by the generation of aryl radicals via decarboxylation, using photoredox catalysts such as biphenyl (BP) and 9,10-dicyanoanthracene (DCA).¹⁾ In this presentation, we investigated the use of the carboxyl radical as a HAT catalyst. The carboxyl radical generated by using BP and DCA can act as HAT catalyst to abstract hydrogen atom from substrate to form alkyl radicals. The alkyl radical then adds to the electron-deficient alkenes, followed by participating in back electron transfer (BET) with the radical anion of DCA to form a carbanion and protonation to yield adduct.

Keywords : *Hydrogen Atom Transfer; Photoredox Catalysis; Carboxyl Radical*

当研究室では光レドックス触媒としてビフェニル (BP) と 9,10-ジシアノアントラセン (DCA) を用い、可視光照射により安息香酸からカルボキシラジカル生成と、続く脱炭酸によりアリールラジカル生成を報告している。¹⁾ 本研究ではこの反応を応用し、安息香酸 **1** の光反応により生成するカルボキシラジカル **2** を HAT 触媒として働かせ、基質 **3** の水素引き抜きによるアルキルラジカル生成と、それに続くアルケン **4** への付加反応を検討した。例えば、**1** が *p*-*tert*-ブチル安息香酸、**3** が 2-methyl-1,3-dioxolane、**4** がアクリロニトリルの場合、付加体 **5** が収率 88% で得られた。



1) S. Kubosaki, H. Takeuchi, Y. Iwata, Y. Tanaka, K. Osaka, M. Yamawaki, T. Morita, Y. Yoshimi, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5362–5369.