

光脱炭酸反応を経由した二分子型光有機触媒使用によるカチオン生成反応

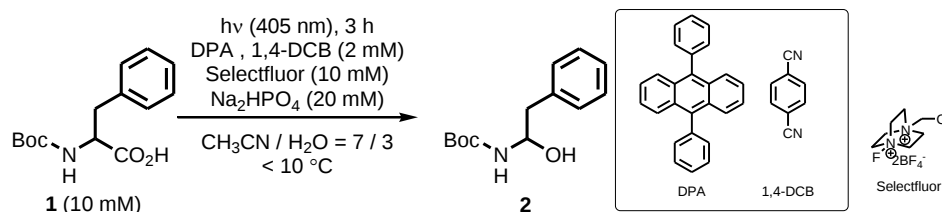
(福井工業高等専門学校¹⁾ ○市橋 実和¹・山脇 夢彦¹

Cation generation using two-molecule organic photoredox catalysts via photodecarboxylation
(¹National Institute of Technology, Fukui College) ○Miwa Ichihashi,¹ Mugen Yamawaki¹

A cation generation is carried out under heat or strong acid conditions or in the presence of Lewis acid. However, cation generation of substrates that is vulnerable to such severe hard conditions is difficult because the substrate is decomposed. Therefore, there is a demand for a new reaction to generate a cation under mild conditions without using heat and strong acid. In this study, we succeeded to generate a cation under mild condition via decarboxylation using two-molecule organic photoredox catalysts. The photoreaction of amino acid furnished the adduct of water. We also report photoreactions using various substrates and nucleophiles.

Keywords : Photodecarboxylation; Cation generation; two-molecule organic photoredox catalyst

一般的なカチオン生成反応は強酸や熱などの激しい条件を要する¹⁾。しかし、近年では合成する化合物の分子骨格が複雑化しており、熱や強酸に弱い基質は分解される。そのため、このように熱や強酸条件下で分解されてしまう複雑な化合物の穏和な合成方法が求められている。近年では福住触媒のような一分子光有機触媒を使用したカルボン酸の光脱炭酸を経由したラジカル生成反応と酸化剤を用いてラジカルをカチオンに変換する反応が報告されている²⁾。また、本研究室では二分子型光有機触媒を使用したラジカル生成反応を報告しており³⁾、本研究では二分子型光有機触媒の使用によって穏和な条件下でカルボン酸の光脱炭酸反応を経由したカチオン生成反応を可能にした。*N*-BocPhe-OH **1** を基質とし、Na₂HPO₄、二分子型光有機触媒である DPA、1,4-DCB を加え、10 °C 以下のアセトニトリル水溶液中で 3 時間、405 nm の LED 光を照射したところ、アルコール体 **2** が得られた。これは光脱炭酸し生成したラジカルが Selectfluor により酸化されカチオンに変換された後、カチオン部分に水が付加したためであると考えている。また、本発表では様々な基質および求核剤を用いた光反応の検討結果を報告する。



1) Y. Zhang, H. Yamamoto, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15038-15039.

2) Jon A. Tunge, et al. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12553-12561.

3) M. Yamawaki, Y. Yoshimi, et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201225.