

カルボン酸と二分子可視光有機光触媒を使用したポリマー合成

(福井高専) 松本 皓大・山脇 夢彦

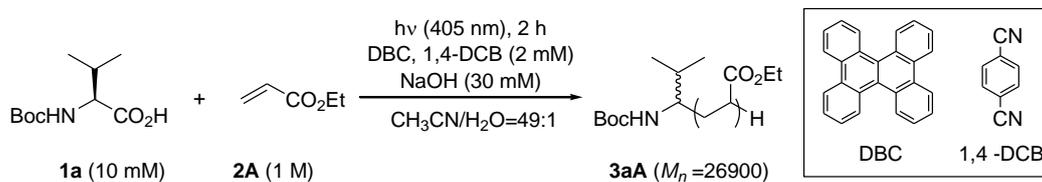
Photoinduced Decarboxylative Polymerization using Two Visible Organic Photocatalysts
(National Institute of Technology, Fukui College) Matsumoto, Kota; Yamawaki, Mugen

Aziridines Abstract: We have already reported photoinduced decarboxylative polymerization of carboxylic acids to various monomers in two-molecule photoredox system using a combination of phenanthrene (Phen) and 1,4-dicyanobenzene (DCB) under UV irradiation (313 nm). In this presentation, we will describe visible-light-induced decarboxylative polymerization using dibenzo [*g,p*] chrysene (DBC) and DCB under 405 nm LED irradiation.

Keywords: Polymer; Photocatalyst; Decarboxylation

急速に成長するナノテクノロジーおよびナノバイオテクノロジーの分野において、複雑かつ敏感な官能基を有するポリマー合成法が求められてきた¹。最近、我々はフェナントレン(Phen)およびジシアノベンゼン(DCB)の二分子型光有機触媒を使用したカルボン酸の光脱炭酸反応を経由した穏和な条件での複雑かつ敏感な官能基や骨格を有する化合物へのアルケン付加やポリマーの合成を報告している^{2,3}。しかし、これまでの研究ではフェナントレンは低波長側に吸収があり、紫外光を発する高圧水銀灯を必要としていた。本研究では、より穏和なポリマー合成を目指すために可視光に吸収のある二分子型光有機触媒を見出し、405 nm LEDを使用したカルボン酸の脱炭酸反応によるポリマー合成に成功したため報告する。

光脱炭酸によるポリマー合成では基質として *N*-BocVal-OH **1a** (10 mM)を用いてアセトニトリル水溶液中、ジベンゾクリセン (DBC, 2 mM), DCB (2 mM), NaOH (10 mM)存在下、アクリル酸エチル **2A** (1 M)をモノマーとして2時間405 nm LED光を照射したところ、ポリマー**3aA** ($M_n = 26900$)が得られた(Scheme 1)。カルボン酸や光有機触媒を加えない場合、光を照射しない場合に同条件で反応を行ったところ、ポリマーを得ることができなかったことから、カルボン酸が開始剤として働いていることがわかった。



Scheme 1

[1] Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532

[2] Yamawaki, M.; Ukai, A.; Kamiya, Y.; Sugihara, S.; Sakai, M.; Yo-shimi, Y. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 381–385.

[3] Yoshimi, Y.; Hayashi, S.; Nishikawa, K.; Haga, Y.; Maeda, K.; Morita, T.; Itou, T.; Okada, Y.; Hatanaka, M. *Molecules*, **2010**, *15*, 2577–2584.