

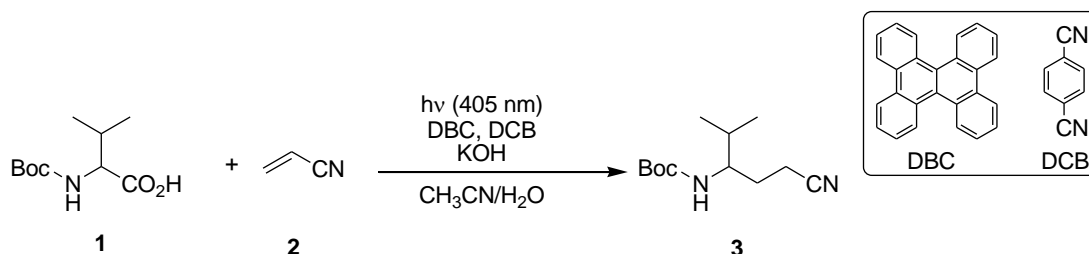
二分子型有機光触媒を使用した可視光による光脱炭酸反応

(福井工業高等専門学校¹・福井大院工²) ○川端 優生¹・山脇 夢彦¹・吉見 泰治²
 Visible Light Photodecarboxylation reaction by Using Two Organic Photocatalysts
 (¹ Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College,
 Genshi-cho, Fukui 916-8507, Japan, ² Department of Applied Chemistry and Biotechnology,
 Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)
 ○Yuki Kawabata,¹ Mugen Yamawaki,¹ Yasuharu Yoshimi²

The use of two organic photocatalysts of dibenzochrysene (DBC) and dicyanobenzene (DCB) enabled photodecarboxylation reaction of carboxylic acids with visible light. Photoreaction of acetonitrile solutions containing DBC, DCB, KOH, *N*-BocVal-OH **1**, and acrylonitrile under argon at room temperature induced by a 405 nm LED lamp yielded adduct **3** in high yield. In the examination of carboxylic acids, the progress of decarboxylation reaction of amino acids, peptides and sugar carboxylic acids which are generally difficult to chemically modify confirmed to give adducts that the generated radicals were added to acrylonitrile. The use of tertiary and secondary carboxylic acids provided corresponding adducts, respectively. On the other hands, DBC have reaction selectivity, because use of primary carboxylic acids did not give adducts. In this presentation, we report the optimization of this photoreaction conditions.

Keywords : Organic photocatalyst; Photoinduced electron transfer; photodecarboxylation

光誘起電子移動反応による二分子型有機光触媒を使用した光脱炭酸反応はこれまで紫外光を用いて達成されてきた¹⁾。ジベンゾクリセン(DBC)およびジシアノベンゼン(DCB)の二分子型有機光触媒の使用により、可視光でカルボン酸の光脱炭酸反応を可能にした。DBC、DCB、水酸化カリウム、*N*-BocVal-OH **1** およびアクリロニトリル **2** をアセトニトリル水溶液中、アルゴン雰囲気下、405 nm LED 光を照射したところ、カルボン酸の脱炭酸反応が進行し、生成したアルキルラジカルにアクリロニトリルが付加した付加体 **3** が高収率で得られた。カルボン酸の検討では一般的に化学修飾が難しいアミノ酸やペプチド、糖骨格カルボン酸で光脱炭酸反応による対応する付加体を得られた。また DBC を用いた光反応において、三級、二級カルボン酸の脱炭酸反応が進行する一方で、一級のカルボン酸では脱炭酸反応が進行しない反応選択性を有することが明らかになった。



1) Y. Yoshimi, *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, 342, 116-130