

鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

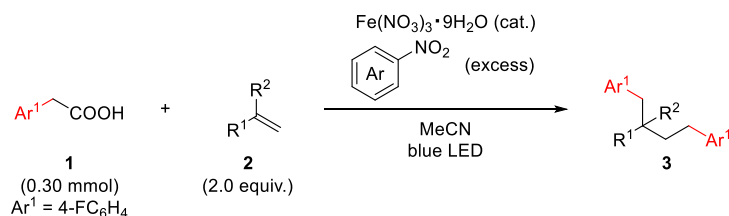
(阪大院基礎工) ○長井 友花・草本 哲郎・劔 隼人

Decarboxylative Alkylation of Aliphatic Carboxylic Acids Catalyzed by Iron Complexes in the Presence of Oxidants under Photo-irradiation (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuka Nagai, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi

Carboxylic acids are abundant, readily available, and air/moisture-stable organic compounds that are useful starting materials in organic synthesis. Decarboxylation of carboxylic acids is a straightforward method to utilize the carboxylic acid-derived organic radicals for further functionalization reactions; iron(III), copper(II), and cerium(IV) carboxylate complexes are applied for the decarboxylative radical formation under visible light irradiation. In this study, we report that decarboxylative alkylation of carboxylic acids proceeds by treating aliphatic carboxylic acids with unactivated alkenes in the presence of a catalytic amount of iron salts and oxidants under visible light irradiation. In the previously reported decarboxylative alkylation of activated alkenes, singly alkylated products of the alkenes were obtained, whereas double alkylation of unactivated alkenes selectively proceeded in this catalytic system. In addition, we found formation of three component coupling products derived from carboxylic acids, unactivated alkenes, and *in situ*-generated nitrosoarenes derived from nitroarenes used as the oxidants.

Keywords: Carboxylic Acid; Decarboxylation; Iron Catalyst; Photo Catalyst; Alkylation

カルボン酸は天然に豊富に存在する入手容易な有機化合物であり、空気や水に安定な有機合成原料として非常に有用である。可視光照射下で鉄や銅、セリウムなどの金属錯体を用いるカルボン酸の脱炭酸反応は、高い反応性を示す有機ラジカルを与えることから、様々なラジカル的分子変換反応への応用が注目を集めている¹⁾。今回われわれは、可視光照射下、脂肪族カルボン酸と不活性アルケンに触媒量の鉄錯体と酸化剤の存在下で処理することで、二当量の脂肪族カルボン酸由来のアルキルラジカルが不活性アルケンに付加するジアルキル化反応が触媒的に進行することを見出した。これは、従来報告されている活性アルケンに対する脱炭酸アルキル化がモノアルキル化反応であることとは対照的な結果である²⁾。本触媒反応では、芳香族ニトロ化物が鉄錯体の酸化剤として作用し、途中で生じるニトロソベンゼンが反応中に生じる有機ラジカルが付加を受けることで、カルボン酸由来のラジカル、アルケン、ニトロソベンゼンの三成分カップリング生成物も与えることが分かった。基質適用範囲と芳香族ニトロ化物の置換基効果について発表する。



1) Gavelle, S.; Innocent, M.; Aubineau, T; Guerinot, A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 4189-4230.

2) Feng, G.; Wang, X.; Jin, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6728-6732.