安息香酸エステルによる連続的な加水分解と光脱炭酸反応

(福井大院工) ○鈴木 幸奈・吉見 泰治

Sequential Hydrolysis and Photoinduced Decarboxylation of Benzoic Acid Esters (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) OYukina Suzuki, Yasuharu Yoshimi

Previously, we reported the photoinduced decarboxylation of benzoic acid by UV and visible light irradiation using two-molecule photoredox catalysts such as biphenyl (BP) and 9,10-dicyanoanthracene (DCA). Generated aryl radicals added to alkenes to furnish adduct in high yields. In addition, the sequential hydrolysis and photoinduced decarboxylation of aliphatic carboxylic acid esters was successful. I will describe the one-pot hydrolysis and photoinduced decarboxylation from benzoic acid esters to generate aryl radicals under strongly basic conditions .

Keywords: Two-Molecule system; Photoredox Reaction; Benzoic Acid Esters

当研究室では過去に二分子系光レドックス触媒を用いた紫外光および可視光照射による安息香酸の光脱炭酸反応を報告しており、アリールラジカルの生成およびアルケンへの付加に成功している 10 。さらに、脂肪族カルボン酸エステルの連続的加水分解と光脱炭酸によるアルキルラジカル生成とアルケンへの付加にも成功した 20 。本研究では強塩基性条件下、安息香酸エステルからワンポットで加水分解と光脱炭酸を連続で行い、アリールラジカルが生成できるか検討した。安息香酸メチル 11 (20 mM)と NaOH (50 mM)を 11 CH₃CN/H₂O = 9:1 に溶解させ、加熱により加水分解し、安息香酸のカルボキシアニオンを生成させる。そこに、可視光レドックス触媒である 11 9,10-ジシアノアントラセン (DCA, 5 mM)、電子ドナー分子であるビフェニル (BP, 5 mM)、アクリロニトリル 11 (100 mM)を加え、青色 LED (405 nm)を用いて光照射すると、光脱炭酸を経由してアクリロニトリルに付加した付加体 11 が得られた。このワンポット光反応における置換基効果についても検討したので、報告する。

- 1) S. Kubosaki, et. al., J. Org. Chem. **2020**, 85, 5362–5369.
- 2) H. Saito, et. al., Tetrahedron Lett. 2015, 56, 1645–1648.