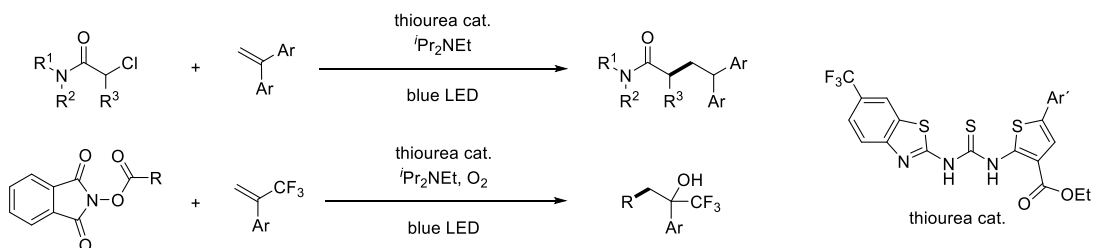


新規チオウレア触媒によるラジカル反応

(静岡県大薬) ○新井啓・長原穂佳・原口卓巳・小林史尚・江上寛通・濱島義隆
 Radical Reactions Catalyzed by Novel Thiourea Photocatalysts (*School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○Kei Arai, Honoka Nagahara, Takumi Haraguchi, Fumihisa Kobayashi, Hiromichi Egami, Yoshitaka Hamashima

Sulfur-containing molecules have been reported as photocatalysts for various organic transformations and thus have attracted much attention in recent years. In 2021, we have found that thiobenzoate ion acts as a photoexcited reducing agent under visible light irradiation. Since we considered that this reactivity is attributed to the thiocarbonyl (C=S) structure within its resonance form, we focused on thiourea as a photo-redox catalyst, expecting that thiourea structure is easy to modify. Various thioureas were synthesized, and their UV-Vis spectra indicated that thioureas containing a benzothiazole unit exhibited an absorption band in the visible light region. The photocatalytic activity of thioureas was investigated, revealing that the single-electron reduction of *N*-hydroxyphthalimide esters and α -chloroamides proceeded smoothly under visible light irradiation. Furthermore, it was found that the generated radicals reacted with alkenes when an appropriate alkene was present in the reaction system, resulting in the formation of the corresponding adduct. The details will be discussed in this presentation.
Keywords : Thiourea; Photocatalyst; *N*-hydroxyphthalimide ester; α -chloroamide; alkene

硫黄化合物は光照射下において様々な変換反応を触媒することが近年報告されており、注目を集めている。当研究室では 2021 年にチオ安息香酸イオンが可視光照射下で光励起性還元剤として働くことを報告した¹⁾。この反応性はチオ安息香酸イオンの共鳴構造式によって描かれるチオカルボニル構造に由来すると考えられた。そこで今回、我々は構造修飾が容易なチオウレアに着目し、その光レドックス触媒としての機能開拓を目指し、本研究に着手した。種々の置換基をもつチオウレアを合成し、それぞれの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、ベンゾチアゾール骨格をもつチオウレアが可視光領域に吸収帯をもつことがわかった。次にチオウレアの触媒作用について検討したところ、*N*-ヒドロキシフタルイミドエステル類や α -クロロアミド類の一電子還元が可視光照射下で速やかに進行することを見出した。この時系中に適切なアルケンが存在すると発生したラジカル種がアルケンへと付加した化合物を得ることができた。本発表ではこれらの詳細について報告する。



- 1) F. Kobayashi, M. Fujita, T. Ide, Y. Ito, K. Yamashita, H. Egami, Y. Hamashima, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 82-87.