

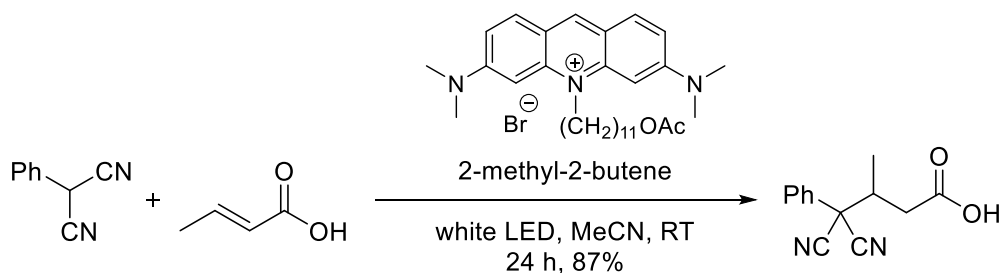
## 光酸化還元反応を用いる $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸への直截的 1, 4-付加および光触媒の開発

(横浜薬大) ○梅沢 岬・平濱 俊哉・庄司 満

Direct 1,4-addition onto  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids using visible-light Photoredox reaction (Yokohama Univ. of Pharmacy) ○Misaki Umezawa, Toshiya Hirahama, Mitsuru Shoji

1,4-Adducts derived from  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid are generally prepared by three following steps: 1) protection of carboxylic acid to the corresponding ester, 2) 1,4-addition of nucleophiles onto the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ester, 3) hydrolysis of the ester to generate the  $\beta$ -substituted carboxylic acid. Recently, a lot of radical reactions under visible-light irradiation have been reported. In this study, we discovered a 1,4-addition onto  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids. A radical species derived from phenylmalononitrile under blue-light irradiation in the presence of acridinium catalyst could connect to the  $\beta$ -carbon of the acid to furnish  $\gamma,\gamma$ -dicyanocarboxylic acid in good yield.

$\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物の  $\beta$  位に求核剤が付加し、炭素-炭素結合を形成する 1,4-付加は、有機合成化学において非常に重要な反応であり、生理活性化合物の合成をはじめ幅広く用いられている。ここで、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物である  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸に 1,4-付加を行う場合、1)  $\alpha,\beta$ -カルボン酸のエステル化、2) 生じた  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルへの求核試薬の 1,4-付加、3) エステルの加水分解による  $\beta$ -置換カルボン酸の生成、の 3 工程が必要となる。本研究では、アクリジニウム塩を用いた光酸化還元反応により、フェニルマロノニトリルの  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸への直截的 1,4-付加を見出した<sup>1)</sup>。さらに、アクリジン骨格を有する種々の触媒の活性と、基質一般性について検討したので報告する。



1) Hirahama T., Umezawa M., and Shoji M., *Tetrahedron Lett.*, **61**, 151824 (2020).