

光酸化還元反応を用いる α, β -不飽和カルボン酸への 直截的 1,4-付加および固相光触媒の開発

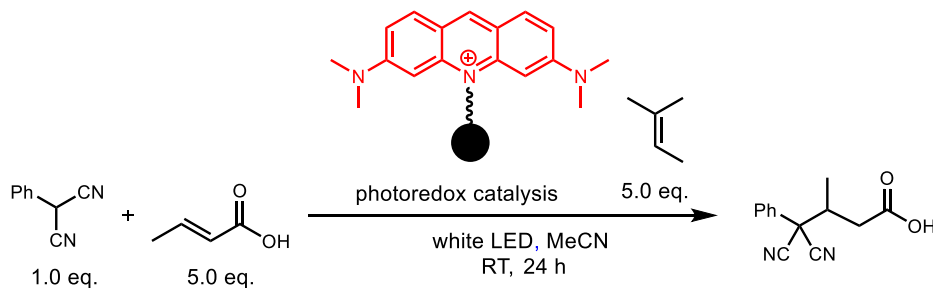
(横浜薬大¹・(株)イー・シー・イー²)○梅沢 岬¹、川瀬 美咲¹、奥野 義規¹、佐藤 康夫¹、青木 昭二²、鰐渕 清史¹、庄司 満¹

Direct 1,4-addition onto α, β -unsaturated carboxylic acids by visible-light photoredox reaction and development of graft polymer catalyst (¹*Yokohama University of Pharmacy*, ²*ECE CO., LTD.*) ○Misaki Umezawa¹, Misaki Kawase¹, Yoshinori Okuno¹, Yasuo Sato¹, Shoji Aoki², Kiyofumi Wanibuchi¹, Mitsuru Shoji¹

1,4-Adducts derived from α, β -unsaturated carboxylic acid are generally prepared by three steps. Recently, many photochemical reactions under visible-light irradiation were reported. In this study, we discovered a 1,4-addition onto α, β -unsaturated carboxylic acids. A radical species derived from phenylmalononitrile under blue-light irradiation in the presence of acridinium catalyst could connect to the β -carbon of the acid to furnish γ, γ -dicyanocarboxylic acid in good yield. Furthermore, We developed a solid-phase catalyst that enable easy reuse of the photocatalyst.

Keywords : Photoredox reaction, 1,4-Adducts, α, β -unsaturated carboxylic acid, solid-phase catalyst

α, β -不飽和カルボニル化合物の β 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、 α, β -不飽和カルボニル化合物である α, β -不飽和カルボン酸に 1,4-付加を行う場合、1) α, β -カルボン酸のエステル化、2) 生じた α, β -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 β -置換カルボン酸の生成、の 3 工程が必要となる。我々は、可視光を用いた α, β -不飽和カルボン酸の直截的 1,4-付加が高収率で進行することを見出した¹。さらに、光触媒の簡便な再利用を目指した固相触媒を開発し、光反応触媒としての機能を確認したので報告する。



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