

光酸化還元触媒を用いた α , β -不飽和ケトンの二酸化炭素による β 位カルボキシル化反応

(分子研¹・総研大²) ○奥村 慎太郎^{1,2}・鳥居 薫¹・魚住 泰広^{1,2}

Photocatalytic β -Carboxylation of α , β -Unsaturated Ketones with CO_2 (¹*Institute for Molecular Science*, ²*The Graduate University for Advanced Studies*) ○Shintaro Okumura^{1,2}, Kaoru Torii¹, Yasuhiro Uozumi^{1,2}

Beta functionalization of α , β -unsaturated carbonyl compounds is one of the most fundamental reactions in organic chemistry. However, compared to the remarkable development of nucleophilic β -addition reaction, the so-called Michael addition, only a few methods have been reported for electrophilic β -functionalization, or umpoled Michael addition, of α , β -unsaturated ketones. Here we report that α , β -unsaturated ketones reacted with carbon dioxide under photocatalytic conditions to give the corresponding γ -keto acids, via homoenolate anion equivalents generated in situ. Thus, benzalacetone **1** reacted with carbon dioxide as an electrophile at -40°C in the presence of Ir photoredox catalyst $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ and benzimidazoline reductant DMBI-OMe under visible light irradiation to give the γ -keto acid **2** in 78% yield (eq. 1).

Keywords : photoredox catalyst, umpolung, carbon dioxide, homoenolate, benzimidazoline

マイケル付加反応として知られているように、 α , β -不飽和カルボニル化合物の β 位は求電子的であり、求核剤と反応する。一方、 β 位炭素を求核的な炭素アニオンに極性転換できれば、ホモエノラートアニオン等価体として、求電子剤との反応が可能になる。本研究では、光触媒反応条件下において、 α , β -不飽和ケトンが2電子還元され、 β 位炭素がアニオンとして、求電子剤である二酸化炭素に付加する事を見出した。Ir光酸化還元触媒 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ とベンゾイミダズリン還元剤 DMBI-OMe を含む -40°C のアセトニトリル溶液に、可視光を照射しながら、二酸化炭素雰囲気下、ベンジリデンアセトン **1** を滴下する事で、 β 位が選択的にカルボキシル化された γ -ケト酸 **2** が78%収率で得られた (式1)。

