

フォトレドックス触媒を用いるビニルピラゾール誘導体の合成

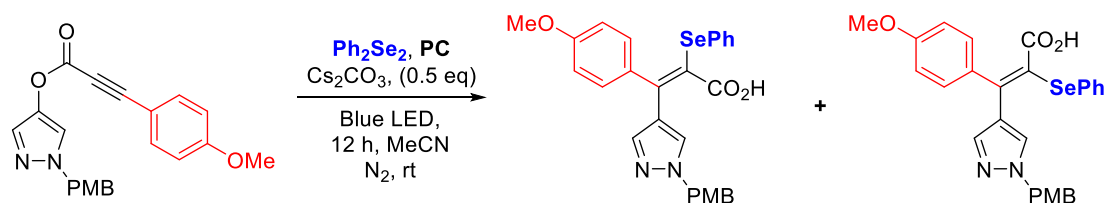
(日大生産工¹⁾) ○羽生 茉由¹・市川 隼人¹

Synthesis of Vinylpyrazole Derivatives Using Photoredox Catalyst (¹College of Industrial Tehnology, Nihon University) ○Mayu Hanyu¹, Hayato Ichikawa¹

Photoreactions are sustainable reactions and side reactions can be suppressed by setting the light source to an appropriate wavelength. In recent years, the combinations of visible light and photosensitizers were used for the reactions instead of ultraviolet light as a light source. For example, the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated carboxylic acids was used a photosensitizer, a photoredox catalyst, and visible light. In this study, we achieved the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated acids without using excessive amounts of oxidants and diphenyl diselenide, which was a problem in the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated acids due to the difficulty in controlling stereoselectivity. In this study, we report the synthesis of α,β -unsaturated carboxylic acids by photoinduced rearrangement of pyrazolyl esters with triple bonds derived from propionic acid using a blue LED in the presence of a photoredox catalyst such as Eosin Y. Diphenyl diselenide, cesium carbonate, and Eosin Y were dissolved in acetonitrile and reacted under blue LED for 12 hours to synthesize the desired vinyl pyrazole derivatives.

Keywords : Pyrazole, Photoreactions, Photoredox Catalyst, α,β -Unsaturated Carboxylic Acids

光反応はサステイナブルな反応であり、光源を適切な波長に設定することにより副反応の抑制も可能である。近年では光源として紫外線の代わりに可視光と光増感剤を組み合わせた研究が進んでいる。光反応の例として光増感剤であるフォトレドックス触媒(PC)と可視光を用いた四置換 α,β -不飽和カルボン酸の合成例がある¹⁾。この研究は立体選択性の制御が困難で合成の難しい四置換 α,β -不飽和酸の合成における課題であった過剰量の酸化剤とジフェニルジセレンドを用いることなくクリーンな反応系での合成を達成した。そこで本研究ではプロピオール酸から誘導される三重結合を有するピラゾリルエステルに対してエオシンなどの PC 存在下、青色 LED により光照射転位反応での α,β -不飽和カルボン酸の合成を報告する。原料とジフェニルジセレンド、炭酸セシウム、エオシン Y をアセトニトリルに溶解させ、青色 LED 下で 12 時間反応させ、目的物であるビニルピラゾール誘導体を合成した。



1) Roy, M.; Jamatia, R.; Samanta, A.; Mohar, K.; Srimani, D. *Org. Lett.* **2022**, 24, 8180-8185.