

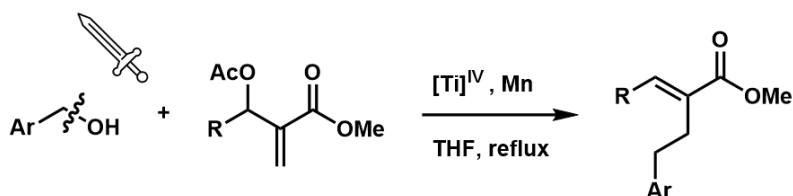
## 低原子価チタンによる C-OH 結合ホモリシスを利用した ラジカル-イオン型連続反応の開発

(金沢大院自然科学) ○高田 琉星・嶋津 翔真・坂田 瑞希・菅 拓也・宇梶 裕  
Radical and Ionic Transformation Sequence Utilizing Low-valent Titanium-Mediated  
Homolytic C-OH Bond Cleavage (Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural  
Science and Technology, Kanazawa University) ○Ryusei Takada, Shoma Shimazu, Mizuki  
Sakata, Takuya Suga, Yutaka Ukaji

The application of ubiquitous alcohols in place of halides and esters to C–C bond formation reactions brings about remarkably straightforward and intuitive synthetic strategies. To achieve this agenda, we previously developed a low-valent titanium-mediated C–O bond cleavage that can directly convert benzyl alcohols to the corresponding carbon radicals.<sup>1)</sup> In this presentation, we report a cascade transformation that includes both radical and ionic processes as a notable expansion of our study. The radical conjugate addition of the alcohol-derived benzyl radicals to a designed electron-deficient alkene followed by one-electron reduction generated an enolate intermediate, from which E1cB elimination swiftly afforded the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound with high stereoselectivity.

**Keywords:** Alcohols; Carbon Radicals; Titanium

極めてありふれた化学種であるアルコールをハロゲン化物やエステルに代わり炭素-炭素結合形成に利用できれば、直接的かつ直感的な合成戦略が実現する。この目標を達成すべく、我々は、低原子価チタン錯体を用いたベンジルアルコールの C-OH 結合ホモリシスによって、高反応性活性種である炭素ラジカルを直接発生させる手法を開発した<sup>1)</sup>。本発表では、本手法を応用したラジカル-イオン型連続反応を報告する。アルコール由来の炭素ラジカルを電子不足アルケンに対して付加させ、続く一電子還元により炭素ラジカルをエノラートへと変換し、E1cB 脱離を引き起こすことによって、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物を立体選択性良く得た。



1) T. Suga, S. Shimazu, Y. Ukaji, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5389-5392.