

## ハロゲン結合を利用した光化学的ラジカル付加—環化反応の開発研究

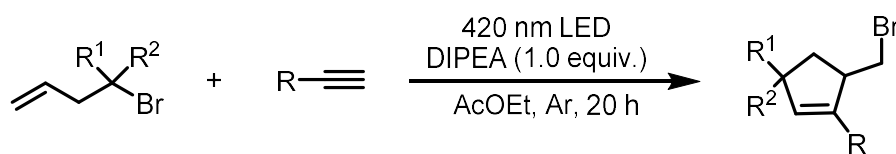
(岐阜薬大) ○吉武 直・松尾 一樹・山口 英士・伊藤 彰近

Development of Photochemical Radical Addition-Cyclization Reactions Using Halogen Bonds  
(Gifu Pharmaceutical University) ○Tadashi Yoshitake, Kazuki Matsuo, Eiji Yamaguchi, Akichika Itoh

Atom-transfer radical addition (ATRA) of haloalkanes to alkenes or alkynes is a powerful and highly atom-economical method for simultaneously forming carbon-carbon bonds and carbon-halogen bonds. However, the methodology requiring transition metal catalysts and thermal conditions is still the mainstream for application to the construction of complex carbon skeletons. Recently, we have reported that in situ-generated halogen-bonding complex enables atom transfer radical addition (ATRA) reactions of olefins. Based on this work, we investigated various photochemical radical addition-cyclization reactions using allylic malonic acid and various acetylene compounds. As a result of the investigation, it was found that the target product could be recovered from medium to good yields by using Hünig's base under irradiation of LED with a wavelength of 420 nm using allylic malonic acid and various acetylene compounds.

**Keywords :** Photo reaction, Atom-Transfer Radical Addition reaction, Radical reaction, Halogen Bonding

ATRA 反応は高い原子効率のもと、C-C、C-X 結合を一度に形成可能であり、有機合成化学において重要な反応である。しかし、複雑な炭素骨格構築への応用は遷移金属触媒や加熱条件を用いた方法論が未だ主流であり、改善の余地があるといえる。一方、当研究室ではこれまでに、ハロゲン結合を介したオレフィン類と四臭化炭素との ATRA 反応が中程度の収率で進行することを見出している。<sup>1)</sup> また、マロン酸類への応用も可能であることも確認している。そこで演者は、これらの反応を応用し、可視光照射下、アミンと臭素とのハロゲン結合を介した錯形成により、アリル基を有したマロン酸類と種々のアセチレン化合物を用いた光化学的ラジカル付加—環化反応の開発研究を行った。詳細な検討の結果、アリル基を有したマロン酸類と種々のアセチレン化合物に対し、420nm の波長をもつ LED の光照射下、Hünig's Base を用いたところ、中程度から良好な収率で目的物を得ることに成功した。



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = ester, ketone

1) K. Matsuo, E. Yamaguchi, A. Itoh, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 10574-10583.