スルホニル基を用いる金属フリーな可視光駆動 Giese 型反応の開発

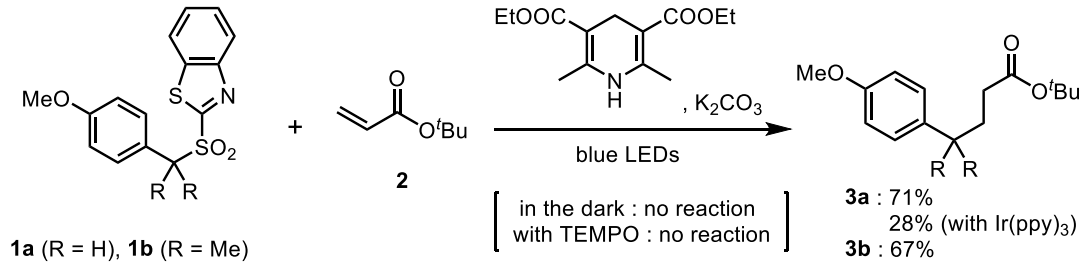
（静岡大工）仙石 哲也・○小川 大智・岩間 春香・依田 秀実

Development of Giese-type reaction using sulfone derivatives under metal-free visible-light conditions (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, ○Daichi Ogawa, Haruka Iwama, Hidemi Yoda

A variety of carbon-heteroatom bonds have been applied to the generation of carbon radicals under visible-light conditions. In this work, we investigated Giese-type reaction using sulfone derivatives under blue light irradiation. Desulfonative 1,4-addition of benzyl sulfones to acrylates successfully underwent in the presence of a dihydropyridine derivative and K_2CO_3 under these conditions, affording the corresponding adducts in sufficient yields.
Keywords : Sulfone derivatives, Giese-type reaction, Blue LEDs, Metal-free

スルホニル基は、その高い電子求引性のため、隣接する炭素原子上での結合形成反応の補助基として利用される。本研究では、スルホニル基の除去と同時に新たな炭素－炭素結合を形成することを目的に、可視光照射下での Giese 型反応を検討した。

ベンジルスルホン誘導体 **1a** とアクリル酸エステル **2** の混合溶液にジヒドロピリジン誘導体と炭酸カリウム共存下、触媒にトリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) ($Ir(ppy)_3$) を用い、青色 LED を照射したところ、スルホニル基の脱離とともに新たな炭素－炭素結合が形成された付加体 **3a** が収率 28% にて得られた。興味深いことに、本反応は、イリジウム触媒を添加しない場合でも進行し、最適条件下、71% で **3a** を与えた。また、ベンジル位をジメチル化したスルホン **1b** を用いた場合にも、付加体 **3b** を収率 67% にて与えた。一方、暗所下での反応や TEMPO を添加した場合においては、**3a** は全く生成しなかったことから、本反応は可視光により誘発されるラジカルプロセスを経ることが示唆された。



© The Chemical Society of Japan