

光酸化還元触媒によるアルコール α 位炭素—水素結合の臭化ビニルホスホニウムへの anti-マルコフニコフ付加反応

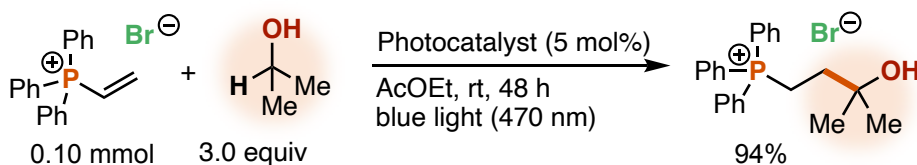
(北大院理¹・WPI-ICReDD²) ○吉田 真樹¹・増田 侑亮^{1,2}・澤村 正也^{1,2}

Photoredox-catalyzed anti-Markovnikov addition of α -C–H bond of alcohols to vinylphosphonium bromides (¹*Graduate School of Science, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD*) ○Masaki Yoshida,¹ Yusuke Masuda,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

γ -Hydroxyalkylphosphonium salts are versatile intermediates convertible into a variety of homoallylic alcohols through Wittig reaction. The conventional synthesis is given by nucleophilic addition of phosphorus ylides generated by deprotonation of alkyl phosphonium salts to epoxide.¹ In this study, we synthesize γ -hydroxyalkylphosphonium salts from vinylphosphonium bromides and readily available alcohols through a photoinduced radical reaction. Upon blue LED irradiation of a mixture of vinylphosphonium bromides and secondary alcohols in the presence of a photoredox catalyst, the α -C–H bond of alcohols added across the vinyl group of phosphonium salts in an anti-Markovnikov manner. Our assumption is as follows: Single-electron oxidation of a bromo anion generates a bromo radical, which abstracts a hydrogen atom at the α -position of the alcohol; the generated alkyl radical species adds to the vinylphosphonium ion, and then single-electron reduction followed by protonation gives the anti-Markovnikov addition product.

Keywords : Photoredox catalyst; Vinylphosphonium; Alcohol; Wittig reaction; C–H activation

γ 位にヒドロキシ基を有するアルキルホスホニウム塩は、Wittig反応によって多様なホモアリルアルコールに変換可能な汎用性の高い化合物である。従来の合成法では、ホスホニウム塩に塩基を作用することで生じるリンイリドのエポキシドに対する求核付加反応によって合成する。¹本研究では、光誘起ラジカル反応により、臭化ビニルホスホニウムと入手容易なアルコールから γ 位にヒドロキシ基を有するアルキルホスホニウム塩の合成を行った。すなわち、臭化ビニルホスホニウムと2級アルコールの混合物に、光触媒の存在下、青色LEDを照射することで、アルコールの α 位炭素—水素結合がビニル基にanti-マルコフニコフ付加したホスホニウム塩が得られた。光酸化還元触媒による臭化物イオンの一電子酸化で生じた臭素ラジカルがアルコールの α -C–H結合から水素原子を引き抜きアルキルラジカルが生じ、これがビニルホスホニウムに付加、一電子還元とプロトン化を受けて生成物が得られたと考えられる。



1) Y. Fall; C. Vitale; A. Mourino, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7337.