

可視光下での極性転換によるアルデヒドの還元的アルキニル化反応

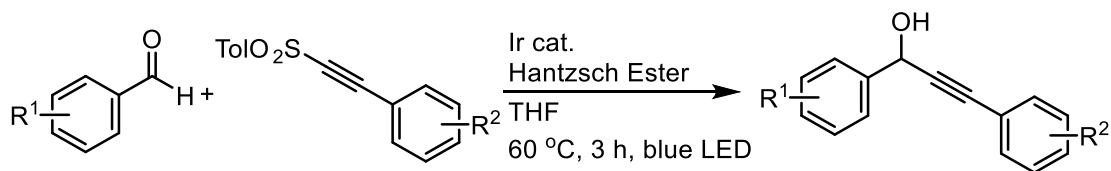
(北大院理¹・WPI-ICReDD²) ○田中 いぶき¹・清水 洋平^{1,2}・澤村 正也^{1,2}

Visible Light-Induced Reductive Alkynylation of Aldehydes by Umpolung Approach
(¹Graduate School of Science, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD) ○Ibuki Tanaka,¹ Yohei Shimizu,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

Propargyl alcohols are synthetically versatile building blocks with two easily transformable sites, namely a hydroxy group and an alkynyl group. Addition of metal alkynides to carbonyl compounds are common approaches for the synthesis of propargyl alcohols. This paper reports the synthesis of propargyl alcohols through a radical reaction, which is completely different from the conventional nucleophilic addition approach.¹ The reductive coupling reaction of aldehydes with alkynylsulfones proceeded in the presence of an iridium photocatalyst and Hantzsch ester. The Hantzsch ester works both as a terminal reductant and a proton donor under the reaction conditions to facilitate ketyl radical generation by proton-coupled electron transfer (PCET). Thus, generated ketyl radical reacts with electrophilic alkynylsulfones to afford the propargyl alcohols.

Keywords : *iridium photo catalysis; alkynylation; proton-coupled electron transfer; ketyl radical; umpolung*

プロパルギルアルコールは、ヒドロキシ基とアルキニル基の2つの反応性部位を有するため多様な変換が可能な汎用性の高い合成素子であり、一般に、カルボニル化合物を求電子剤とした金属アルキニドの求核付加反応によって合成する。本研究では求核付加反応とは反応形式が全く異なるラジカル反応によってプロパルギルアルコールの合成を行った¹。検討の結果、アルデヒドとアルキニルスルホンの還元的カップリング反応がイリジウム光触媒および Hantzsch エステル存在下に良好に進行した。本反応では Hantzsch エステルが末端還元剤として働くとともにプロトン源としても働き、プロトン共役電子移動 (PCET) によってケチルラジカルが円滑に生成することが示唆された。生じた求核的なケチルラジカルは求電子的なアルキニルスルホンと反応し、プロパルギルアルコールが得られる。



1) I. Tanaka, M. Sawamura, Y. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *in press*. doi: 10.1021/acs.orglett.1c03927