

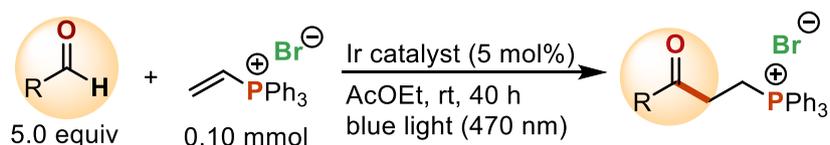
光酸化還元触媒によるアルデヒド炭素—水素結合の臭化ビニルホスホニウムへの anti-マルコフニコフ付加反応

(北海道大学¹・WPI-ICReDD²) ○森 晴菜¹・吉田 真樹¹・増田 侑亮^{1,2}・澤村 正也^{1,2}
 Photoredox-catalyzed anti-Markovnikov addition of C–H bond of aldehyde to vinylphosphonium bromides (¹Hokkaido University, ²WPI-ICReDD) ○Mori Haruna¹, Masaki Yoshida,¹ Yusuke Masuda,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

Alkylphosphonium salts possessing a γ -carbonyl group are versatile intermediates convertible into a variety of compounds through intra- and intermolecular Wittig reactions.¹⁾ The conventional synthesis is given by nucleophilic addition of tertiary phosphines to vinyl ketones.²⁾ In this study, we found that γ -carboxy-alkylphosphonium salts can be obtained from readily available vinylphosphonium bromides and aldehydes through a photoinduced radical reaction. Upon blue LED irradiation of a mixture of vinylphosphonium bromides and aldehydes in the presence of an iridium photoredox catalyst, the sp^2 -C–H bond of the aldehyde added across the vinyl group of the phosphonium salt in an anti-Markovnikov manner. Our assumption is as follows: Single-electron oxidation of a bromide anion generates a bromo radical, which abstracts the hydrogen atom from the aldehyde; the generated acyl 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; Aldehyde; Wittig reaction; C–H activation

γ 位にカルボニル基を有するアルキルホスホニウム塩は分子内および分子間での Wittig 反応¹⁾によって多様な化合物に変換可能な汎用性の高い化合物である。従来の合成法として、ビニルケトンへのホスフィンの付加²⁾が知られているが、原料のビニルケトンは不安定であり、その合成に課題があった。我々は、入手容易な臭化ビニルホスホニウムとアルデヒドの光誘起ラジカル反応により γ 位にカルボニル基を有するアルキルホスホニウム塩が得られることを見出した。すなわち、臭化ビニルホスホニウムとアルデヒドの混合物に、イリジウム光触媒の存在下、青色 LED 光を照射することで、アルデヒドの sp^2 -C–H 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デヒド sp^2 -C–H 結合から水素原子を引き抜きアシルラジカルが生じ、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) C. E. Griffin, G. Witschard, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3334–3335
- 2) H. Ohmori, T. Takanami, H. Shimada, M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 2558-2560