

電荷によって制御された電子不足アルケンへの二重ラジカル付加反応

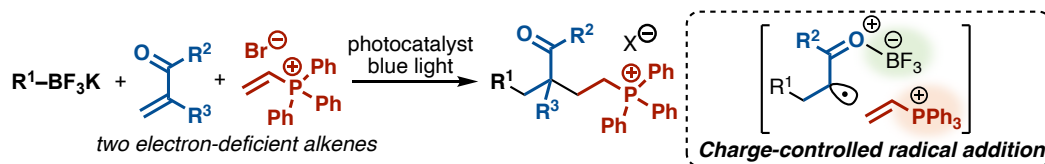
(WPI-ICReDD¹・北大院理²) ○増田 侑亮^{1,2}・吉田 真樹²・澤村 正也^{1,2}

Charge-controlled Double Radical Addition to Electron-deficient Alkenes (¹WPI-ICReDD, ²Graduate School of Science, Hokkaido University) ○Yusuke Masuda,^{1,2} Masaki Yoshida,² Masaya Sawamura^{1,2}

A radical addition reaction with two different alkenes represents a powerful synthetic method to construct functionalized acyclic molecules. The reported methods relied on a combination of electron-rich and electron-deficient alkenes to control the order of radical addition.¹ We have developed a sequence-selective double radical addition reaction with two different electron-deficient alkenes. When a mixture of an alkyltrifluoroborate, a vinyl ketone, and a vinylphosphonium salt was irradiated with blue LEDs in the presence of a photoredox catalyst, addition of an alkyl radical species proceeded in a sequence-selective manner to afford a three-component product. Ion-pairing-controlled selective radical addition of a borate-type charged alkyl radical species generated from the alkyltrifluoroborate and the vinyl ketone to the vinylphosphonium cation is proposed.

Keywords : Radical addition reaction, Ion pair, Vinylphosphonium salt, Unsaturated carbonyl compound, Photoredox catalyst

2種類のアルケンを用いた連続的なラジカル付加反応は、複雑な鎖状分子を一挙構築する魅力的な反応である。これまでの報告例ではラジカル付加反応の順序を制御するために、電子豊富アルケンと電子不足アルケンを組み合わせて用いる必要があった。¹本研究では、2種類の電子不足アルケンに対する配列選択的なラジカル付加反応を見出した。すなわち、アルキルトリフルオロボレート塩、ビニルケトン、ビニルホスホニウム塩の混合物に対して、光酸化還元触媒の存在下、青色LED光を照射したところ、ラジカル付加反応がビニルケトン、ビニルホスホニウムの順に進行し、3成分連結生成物が得られた。トリフルオロボレートとビニルケトンから生じる荷電ボレート型アルキルラジカルが、同じく電荷を有するビニルホスホニウムと選択的に反応することで生成物に至ると考えている。



- 1) For selected examples, see: (a) K. Miura, M. Tojino, N. Fujisawa, A. Hosomi, I. Ryu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2423–2425. (b) P. Du, H. Li, Y. Wang, J. Cheng, X. Wan, *Org. Lett.* **2014**, 16, 6350–6353. (c) F. Pettersson, G. Bergonzini, C. Cassani, C.-J. Wallentin, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 7444–7447. (e) H. Jiang, G. Seidler, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 16528–16532.