

Ambiphilic ラジカル前駆体を用いた連続光触媒反応による 1,4-ジカルボニル化合物のモジュール合成

(京大院薬¹・広東工業大学²) ○松本晃¹・丸岡啓二^{1,2}

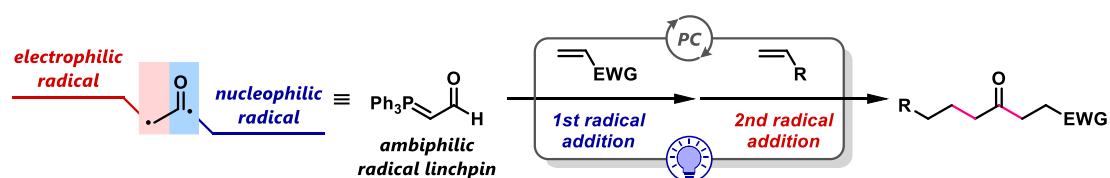
Modular Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds via Sequential Photocatalysis Using Ambiphilic Radical Linchpin (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*, ²*Guangdong University of Technology*) ○Akira Matsumoto,¹ Keiji Maruoka^{1,2}

Organic molecules that connect themselves with multiple substrates by different C–C bond-forming reactions can be utilized as linchpin reagents in multicomponent process. While they are useful in rapidly increasing the molecular complexity, the application of this method to radical chemistry has been underexplored. We recently found that a formyl-stabilized phosphorus ylide can serve both as a nucleophilic and an electrophilic carbon-centered radicals under visible-light photoredox conditions. Based on this ambiphilic character, we have developed a one-pot sequence involving two radical additions with the phosphorus ylide as a novel radical linchpin to enable the modular synthesis of 1,4-dicarbonyls from two readily available alkene fragments.

Keywords : Photoredox Catalyst; Phosphorus Ylide; 1,4-Dicarbonyl Compound; Ambiphilic Linchpin

炭素-炭素結合形成反応によって複数の基質と逐次的に連結する分子は、リンチピン試薬として多成分反応に利用される¹⁾。この手法は分子骨格の複雑性を迅速に増大させる上で有用である一方、その多くは結合形成の過程で不安定な有機金属化学種を用いる必要があり、官能基許容性の低下や煩雑な実験操作を伴う。また、同様の合成戦略をラジカル反応による結合形成へ拡張する試みは未だ限られている。

最近我々は、ホルミル基によって安定化されたリンイリドが、可視光レドックス条件下において求核的ラジカルおよび求電子的ラジカルの両方の性質を有することを明らかにした。そこで、これらの性質を逐次的に発現させることで、電子的性質の異なる二種類のアルケンへの連続的なラジカル付加による多成分連結が可能であると考えた。検討の結果、一つの可視光レドックス触媒によって二種類のラジカル付加反応が駆動するワンポット連続プロセスを確立し、多様な官能基を有する 1,4-ジカルボニル化合物の迅速モジュール合成を達成した。



1) Deng, Y.; Smith, A. B., 3rd. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 988.