

光触媒的クロスピナコールカップリング反応

(総研大¹・分子研²) ○高橋 輝気^{1,2}・鳥居 薫²・奥村 慎太郎^{1,2}・魚住 泰広^{1,2}
 Photocatalytic Cross Pinacol Coupling (¹ *The Graduate University for Advanced Studies*, ² *Institute for Molecular Science*) ○Teruki Takahashi,^{1,2} Kaoru Torii,² Shintaro Okumura,^{1,2} Yasuhiro Uozumi^{1,2}

Cross pinacol coupling reaction of two different carbonyl compounds forming unsymmetric 1,2-diols does not proceed with high efficiency due to the inevitable side-production of homo-coupling diols. This paper will describe the first photocatalytic cross pinacol-type coupling reaction between electron-deficient and electron-rich carbonyl compounds. Electron-deficient aromatic aldehyde **1** reacted with electron-rich aromatic aldehyde **2** in the presence of an iridium photoredox catalyst Ir(ppy)₂(dtbbpy)PF₆, a benzimidazoline reductant DMBI-CF₃, and CO₂ under blue light irradiation to give the unsymmetric 1,2-diol **3** in 81% yield (eq. 1). It is assumed that aldehyde **1** was reduced and served as a nucleophile to attack aldehyde **2**.

Keywords: Photoredox Catalyst; Umpolung; Pinacol Coupling; Carbon Dioxide; Benzimidazoline

二種の異なるカルボニル化合物から非対称 1,2-ジオールを高効率的に合成するクロスピナコールカップリング型の反応は、ホモカップリング体生成が競合することから未だ例は少なく、特に、構造の類似したアルデヒド同士、ケトン同士のカップリングはほとんど知られていない。

本講演では、初めての光触媒的な、電子不足芳香族カルボニル化合物と電子豊富カルボニル化合物のクロスピナコールカップリング反応を報告する。Ir 光触媒 Ir(ppy)₂(dtbbpy)PF₆、ベンズイミダゾリン還元剤 DMBI-CF₃、アルデヒド **2** を含む DMA 溶液に、二酸化炭素存在下、青色光を照射しながら芳香族アルデヒド **1** を滴下することで、目的の非対称 1,2-ジオール **3** が 81% 収率で得られた (式 1)。本反応は、電子不足なカルボニル炭素が 2 電子還元され、求核剤として、電子豊富なカルボニルに付加することで進行していると推察される。

