

緑色 LED/ピレン光触媒を用いたエテニルスルホンの還元的脱スルホニル化による *E*-オレフィン合成

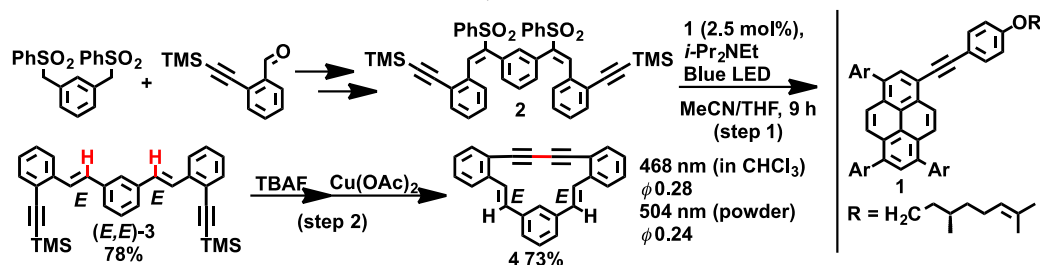
(岡山理大工) ○渡部 光・佐藤 拓磨・菅原 大地・奥田 靖浩・折田 明浩
Synthesis of *E*-Olefins by Reductive Desulfonylation of Ethenyl Sulfone Utilizing Pyrene Photocatalyst (*Okayama University of Science*) ○Hikaru Watanabe, Takuma Sato, Daichi Sugawara, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

In the presence of pyrene photocatalyst **1** and sacrificing reductant (*i*-Pr₂NEt), the reductive desulfonylation of diethenyl sulfone **2** proceeded in the irradiation of visible light using blue LEDs to afford (*E,E*)-**3** in 78% yield. The subsequent desilylation and intramolecular Glaser coupling of **3** provided π -expanded cyclic compound **4** in 73% yield. The cyclic diendiyne **4** exhibited absorption maxima at 299 nm ($7.45 \times 10^4 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$) in CHCl₃ and showed blue emission in CHCl₃ ($\lambda_{\text{FL max}}$ =468 nm) and in powdery state ($\lambda_{\text{FL max}}$ =504 nm), respectively. The crystal structure and the DFT calculation analyses of **4** will be also discussed in this presentation.

Keywords : *Photochemistry, Photocatalyst, Reductive Desulfonylation, Ethenyl Sulfone, Olefin*

最近我々は、4-アルコキシフェニルエチニル基で 1,3,6,8 位を置換したピレン **1** を光触媒に用い、可視光照射下でエテニルスルホンの還元的脱スルホニル化が進行することを報告した¹。この反応からは高い *E* 選択性で対応するオレフィンが得られた。本発表では、この脱スルホニル化反応を (*E,E*)-環状ジエンジイン **4** の合成に応用した結果について述べる。なお、**4** は既知化合物であるが、(*E,Z*)体および (*Z,Z*)体との混合物として得られ、その光物性も調査されていなかった²。

ジスルホンとエチニルベンズアルデヒドとのアルドール縮合型反応から得られたジエテニルスルホン **2** を MeCN と THF の混合溶媒に溶解し、ピレン光触媒 **1** と犠牲還元剤 *i*-Pr₂NEt を加えた。青色 LED を 9 時間照射したところ還元的脱スルホニル化が進行し、期待通り (*E,E*)- **3** が収率 78% で得られた (スキーム 1, step 1)。続く脱シリル化と分子内 Glaser カップリングを経て、環化体 **4** を 73% の収率で得た (step 2)。環化体 **4** はクロロホルム中で 299 nm ($7.45 \times 10^4 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$) に最長吸収波長をもち、紫外線照射下では CHCl₃ 中で 468 nm, 粉末では 504 nm に蛍光発光を示した。本発表では **4** の結晶構造や分子軌道計算を用いた解析結果についても述べる。

スキーム 1 : ジエテニルスルホン2を用いた π 拡張環状化合物4の合成

- 1) Watanabe, H.; Nakajima, K.; Ekuni, K.; Edagawa, R.; Akagi, Y.; Okuda, Y.; Wakamatsu, K.; Orita, A. *Synthesis* **2021**, *53*, 2984.
- 2) Ojima, J.; Kakumi, H.; Kitatani, K.; Wada, K.; Ejiri, E.; Nakada, T. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2885.