

活性制御型ピレン光触媒を用いた π 拡張エテニルスルホンの還元的脱スルホニル化

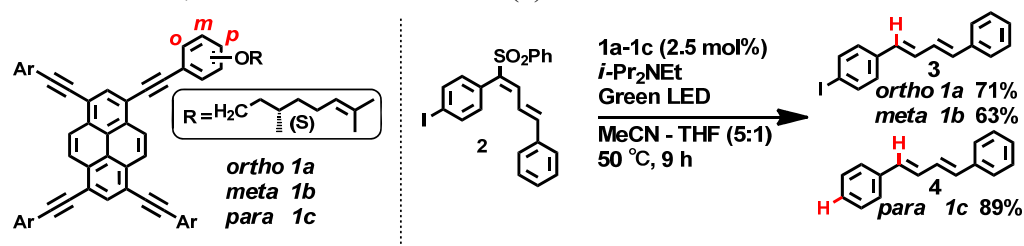
(岡山理大工) ○佐藤 拓磨・渡部 光・城山 芽生・奥田 靖浩・折田 明浩
 Reductive Desulfonylation of π -Expanded Ethenyl Sulfones with an Activity-Tuned Pyrene Photocatalyst (*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Okayama University of Science*) ○Takuma Sato, Hikaru Watanabe, Mei Shiroyama, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

We synthesized 1,3,6,8-tetra(phenylethynyl)pyrene photocatalysts bearing alkoxy group at *ortho*- **1a**, *meta*- **1b**, and *para*-positions of the terminal benzene moieties **1c** and investigated their photocatalytic activities in the reductive desulfonylation of ethenyl sulfones. When visible light (green LEDs) was irradiated to the MeCN/THF solution of diethenyl sulfone **2** and sacrificing reductant (*i*-Pr₂NEt) in the presence of 2.5 mol% of **1a** and **1b**, the reductive desulfonylation proceeded to afford the corresponding iododiene **3** in 71% and 63% yields, respectively. However, in the photoreduction using **1c**, both desulfonylation and deiodination of **2** were promoted to provide 1,4-diphenyl butadiene (**4**) in 89% yield.

Keywords : Desulfonylation; Pyrene; Olefin; Sulfone; Photocatalyst

Julia 反応は、ナトリウムアマルガムをスルホンの還元剤に用いたオレフィン合成法である。一方我々は、1,3,6,8 位を 4-アルコキシフェニルエチニル置換したピレン **1c** を光触媒に用いた還元的脱スルホニル化により、エテニルスルホンから *trans*-スチルベンが得られることを報告した¹⁾。本発表では、アルコキシ基の置換位置をパラ位からオルト位・メタ位へ変更したピレン **1a**, **1b** を合成し、アルコキシ基の立体的および電子的効果が光触媒の還元力に及ぼす影響について述べる。

4-ヨードベンジルスルホンとシンナミル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-THF に溶解し *i*-Pr₂NEt を加えた後に、オルト置換 **1a** およびメタ置換光触媒 **1b** の存在下で可視光（緑色 LED）を照射したところ、還元的脱スルホニル化が進行し、ヨードジエン **3** がそれぞれ 71%、63% 収率で得られた。一方、パラ置換光触媒 **1c** を用いて還元反応を行った場合には、脱ヨード化も進行し 1,4-ジフェニルブタジエン(**4**)が 89%の収率で得られた。



発表では本反応のメカニズムについても考察する。

1) H. Watanabe, K. Nakajima, K. Ekuni, R. Edagawa, Y. Akagi, Y. Okuda, K. Wakamatsu, A. Orita, *Synthesis* **2021**, 53, 2984.