

## 三重項励起スルホキシドを用いたミニッシ反応

(京大院理) ○若林 亮汰・前島 咲・依光 英樹

Minisci Reaction Using Triplet Sulfoxide (*Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Ryota Wakabayashi, Saki Maejima, Hideki Yorimitsu

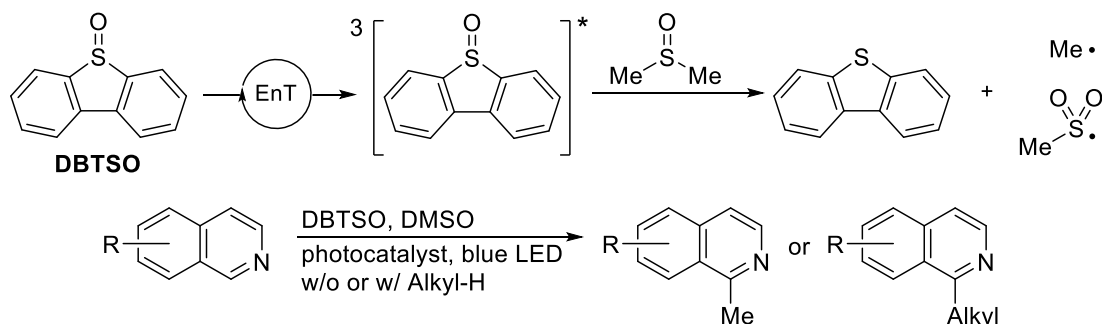
The S=O bond in a sulfoxide is highly polarized and thus shows a  $S^+-O^-$  single bond character. As the S=O bond has a poor  $\pi$ -bonding feature, UV light is necessary to excite sulfoxides. It is known that deoxygenation reaction of dibenzothiophene *S*-oxide (DBTSO) occurs under UV light irradiation.<sup>1</sup> However, reactions using excited sulfoxides under visible light irradiation have been unexplored.<sup>2</sup> Recently, we have achieved excitation of DBTSO under visible light irradiation using energy transfer from a photosensitizer. In addition, we have found that excited DBTSO reacts with the solvent DMSO to generate a methyl radical.

In this presentation, we report methylation of isoquinolines using the methyl radical generated from excited DBTSO and DMSO. Furthermore, alkylation of isoquinolines has been developed using the methyl radical for hydrogen atom abstraction.

**Keywords :** Dibenzothiophene *S*-oxide; Energy transfer; Methyl radical; Minisci reaction; Isoquinolines

スルホキシドの S=O 結合は大きく分極しており、 $S^+-O^-$  単結合の性質を持つ。この低い  $\pi$  性のために、スルホキシドの光励起には強力な紫外光が必要とされていた。ジベンゾチオフェン *S*-オキシド(DBTSO)が紫外光照射下で脱酸素化反応を起こすことは知られているものの、<sup>1</sup> 可視光照射下での励起スルホキシドを用いた反応はほとんど知られていなかった。<sup>2</sup> 我々は光触媒からのエネルギー移動を利用することで、可視光照射下での DBTSO の励起を達成した。また、励起 DBTSO と溶媒の DMSO が反応してメチルラジカルが生じることを見いだした。

今回我々は、励起 DBTSO と DMSO から生じたメチルラジカルを用いて、イソキノリン類のメチル化を達成した。さらにメチルラジカルを水素引き抜き剤として利用することで、別のアルキルラジカルを発生させ、イソキノリン類のアルキル化へと展開した。



1) D. D. Gregory, Z. Wan, W. S. Jenks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 94.

2) K. Makino, K. Tozawa, Y. Tanaka, A. Inagaki, H. Tabata, T. Oshitari, H. Natsugari, H. Takahashi, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 17249.