

イリド可視光レドックス触媒による α -ブロモカルボニル化合物とアルケン類の反応

(信州大工) ○大野 江陽・戸田 泰徳・菅 博幸

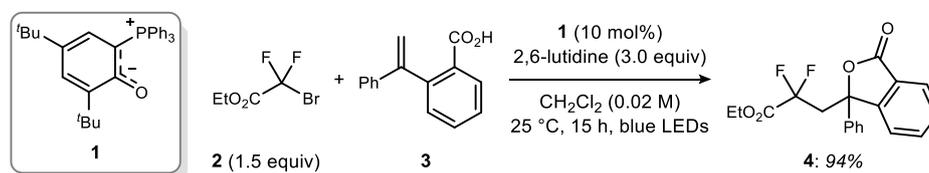
Ylide organophotoredox-catalyzed visible-light-driven functionalization of alkenes with α -carbonyl alkyl bromides (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Koyo Ono, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

Our group continuously studies the function of phosphonium ylides as organocatalysts. We have reported that a phosphonium ylide could serve as a visible-light organophotoredox catalyst that enables reductive transformations. In our previous work, the first organocatalytic imidative lactonization reactions using *N*-acyloxyphthalimide were demonstrated. In this study, we attempted to use α -carbonyl alkyl bromides as a carbon-centered radical precursor for alkene functionalization reactions under the photoredox conditions. At the outset of our study, the reaction of ethyl bromodifluoroacetate (**2**) with alkene **3** was carried out in the presence of **1** under visible-light irradiation. As a result, we found that the desired lactone **4** was obtained in high yield. The scope of substrates will be shown in the presentation.

Keywords : Ylide; Photoredox catalyst; Organocatalyst; Photoreaction; Radical reaction

当研究室では、ホスホニウムイリドを有機分子触媒として用いる反応の開発を行っている。これまでに独自に開発したイリドが還元的過程を担う可視光レドックス触媒として機能することを報告している¹。例えば、イリド **1** (-2.38 V vs. SCE) 存在下、*N*-アシロキシフタルイミド (-1.26 V vs. SCE) と分子内にカルボキシ基を有するアルケンを可視光照射下で反応させると、対応するイミドラクトンが得られることを明らかにしている²。今回、 α -ブロモカルボニル化合物を炭素ラジカル前駆体として用い、イリド可視光レドックス触媒存在下、アルケン類との反応を検討した。

初期検討としてブロモジフルオロ酢酸エチル (**2**: -1.60 V vs. SCE) とアルケン **3** を触媒 **1** および 2,6-ルチジン存在下、可視光照射下で反応させた。その結果、期待したカルボラクトン化反応が進行し、生成物 **4** が高収率で得られることを見出した。発表では、基質一般性の検討結果についても報告する。



- 1) Toda, Y.; Tanaka, K.; Matsuda, R.; Sakamoto, T.; Katsumi, S.; Shimizu, M.; Ito, F.; Suga, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3591–3594.
- 2) Toda, Y.; Kobayashi, T.; Hirai, F.; Yano, T.; Oikawa, M.; Sukegawa, K.; Shimizu, M.; Ito, F.; Suga, H. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 9574–9578.