アルデヒドを用いた2-ホスフィノスチレンの光触媒炭素鎖伸長反応

（北大院理[1], WPI-ICReDD[2]）○森　晴菜[1]・櫻田　彩佳[1]・澤村　正也[1,2]・増田　侑亮[1]

Photocatalytic Chain Elongation of 2-Phosphinostyrenes with Aldehydes

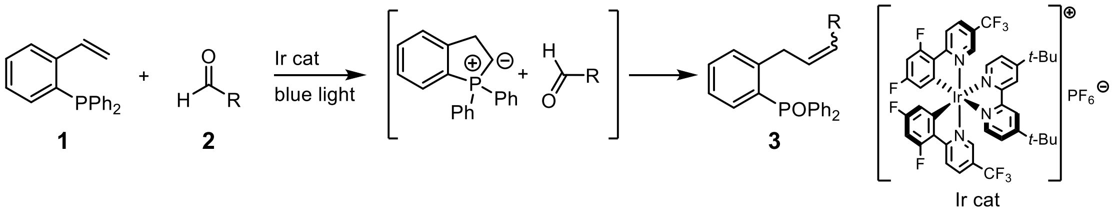
([1]*Graduate School of Science, Hokkaido University*, *WPI-ICReDD*[2]) ○ Haruna Mori,[1] Ayaka Sakurada,[1] Masaya Sawamura,[1,2] Yusuke Masuda[1]

We developed photocatalytic carbon chain elongation of phosphinostyrenes with readily available aldehydes. Typically, a solution of 2-diphenylphosphinostyrene, cyclohexanecarboxaldehyde, and an iridium photoredox catalyst in isopropyl alcohol was stirred at room temperature under blue LED irradiation. A phosphine oxide with an elongated carbon chain was obtained with high Z-selectivity. Based on mechanistic experiments, we propose a reaction mechanism involving a cyclic phosphonium ylide as an intermediate, which undergoes Wittig reaction with the aldehyde to give the product.

Keywords：Photoredox catalyst, Phosphine, Aldehyde, Wittig reaction, Carbon Chain Elongation

アルケンの炭素鎖伸長反応は、炭素－炭素二重結合を保持したまま分子の多様性を拡張させることができるため、重要な分子変換である。近年では、光酸化還元触媒を用いたラジカル反応によるアルケンの炭素鎖伸長反応が報告されている[1]。しかし、光触媒的方法ではラジカル前駆体としてあらかじめ脱離基を付与した化合物を使用する必要があり、それに伴う化学的な廃棄物の副生に課題がある。

本研究では同一分子内にアルケニル基とラジカル前駆体となるホスフィノ基を持つホスフィノスチレン、および入手容易なアルデヒドを原料とした原子効率に優れたアルケン炭素鎖伸長反応を開発した。図に示すように、ジフェニルホスフィノスチレン **1** とアルデヒド **2**、イリジウム光酸化還元触媒を混合して得た溶液を青色LED照射下、室温で攪拌したところ、アルケンの炭素鎖が伸長したホスフィンオキシド **3** が*Z*体を主生成物として得られた。この反応は酸や塩基のような添加物を必要としない原子効率に優れた炭素鎖伸長反応である。特に嵩高いアルデヒドを用いたときに高いZ選択性でアルケン-ホスフィンオキシドを生成した。機構実験から、環状ホスホニウムイリドが中間体であり、これがアルデヒドとWittig反応を起こすことで生成物が得られたと考えられる。



1) (a) Zhang, H.; Huang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3736–3742. (b) Zheng, C.; Cheng, W.-M.; Li, H.-L.; Na, R.-S.; Shang, R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2559–2563. (c) Yang, Z.-K.; Xu, N.-X.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 5433–5439.

© The Chemical Society of Japan