

## 光触媒多電子還元によるカルボニル化合物のカルビノールアニオンへの極性転換

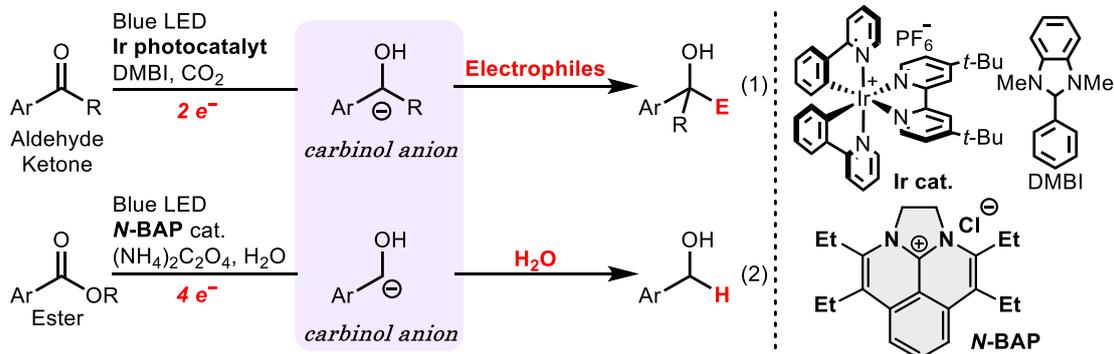
(京大院工) ○奥村慎太郎

Carbinol Cation/Anion Umpolung through Photocatalytic Multielectron Reduction of Carbonyl Compounds (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Shintaro Okumura

Nucleophilic addition to carbonyl compounds is one of the most fundamental transformations in organic synthesis. Carbonyl carbon atoms serve as electrophilic carbinol cation synthons in reactions with nucleophiles. Umpolung of the carbonyl reactivity should permit carbonyl compounds to react as nucleophilic carbinol anions with electrophiles. This presentation will describe a new carbinol cation/anion umpolung method through photocatalytic multielectron reduction of carbonyl compounds.

*Keywords* : umpolung, carbonyl compounds, photoredox catalysis, carbinol anion, multielectron reduction

Grignard 反応や Aldol 反応に代表される、カルボニル化合物の反応は今日の分子変換の中核をなしている。これらはカルボニルへの求核剤の付加反応であり、カルボニル炭素は、求電子的なカルビノールカチオン等価体として挙動する。一方、カルボニル化合物を極性転換できれば、本来とは逆の、求核的なカルビノールアニオン等価体として求電子剤と反応するはずである。本研究では、カルボニル化合物を多電子還元する事で、求核的なカルビノールアニオンへと変換する新たな極性転換法を見出した。Ir 光触媒、ベンゾイミダゾリン(DMBI)、CO<sub>2</sub> 存在下、可視光を照射することでアルデヒド・ケトン<sup>1)</sup>の 2 電子還元が進行し、生じるカルビノールアニオン等価体が CO<sub>2</sub> をはじめとする様々な求電子剤と反応した(式 1)<sup>2-3)</sup>。さらに独自に開発したジアザベンゾアセナフテニウム骨格を有する新規光触媒 **N-BAP** を用いることで、エステルの 4 電子還元が進行し、プロトン化を経てアルコールが得られた(式 2)<sup>4)</sup>。



1) S. Okumura, S. Hattori, L. Fang, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16990. 2) S. Okumura, T. Takahashi, K. Torii, Y. Uozumi, *Synlett* **2024**, *35*, 303. 3) S. Okumura, T. Takahashi, K. Torii, Y. Uozumi, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300840. 4) S. Okumura, Y. Uozumi, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7194.