

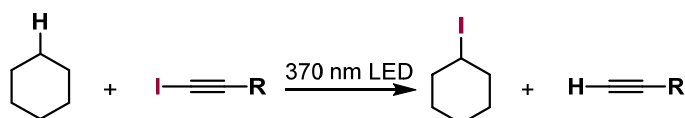
**【目的】**高い反応性を有するラジカル (X<sup>•</sup>) は、不活性 C(sp<sup>3</sup>)-H 水素の引き抜き (Hydrogen Atom Transfer : HAT) による炭素ラジカル生成を行い、従来法では修飾を施すことができなかった位置に官能基を導入可能とする。しかし、これまでの X<sup>•</sup>を用いた HAT による修飾法では、結合解離エネルギー (BDE) の小さいメチン水素 (BDE : 93 kcal/mol) の引き抜きによる修飾は効率的に進行するものの、BDE が大きいメチレン水素 (BDE : 97 kcal/mol) やメチル水素 (BDE : 100 kcal/mol) の効率的変換には課題を残している。そこで本研究において、高反応性のアルキニルラジカル (C(sp)-H 結合の BDE : 131 kcal/mol) の活用に着目して検討を行い、HAT を効率的に行うための知見の取得、さまざまな C(sp<sup>3</sup>)-H 結合変換反応へと展開する基盤を固めることを目的とした。

**【方法】**ヨードフェニルアセチレンに光照射すると、C(sp)-I 結合の均等開裂が進行してアルキニルラジカルが生成する。そこで、さまざまなヨードアルキンを実験前駆体とし、光照射下、シクロヘキサンを基質に C(sp<sup>3</sup>)-H ヨウ素化反応をモデルとして、検討を行った。また、ヨードアルキン以外のアルキニルラジカル前駆体についても探索を行ったところ、想定外の反応としてアルデヒドとアルキニルスルホンの還元的カップリング反応を見出し、詳細に検討した。

**【結果】**370 nm LED 照射条件において種々のヨードアルキンを用いて検討を行った。その結果、芳香環もしくはケイ素置換のアルキンを基本骨格として、立体的かさ高さによりアルキン部位を保護する設計が効率的な C(sp<sup>3</sup>)-H 結合変換反応に必要であることが明らかとなった。アルデヒドとアルキニルスルホンの還元的カップリング反応は、アルデヒドの 1 電子還元によって生じた高反応性のケチルラジカルと求電子性のアルキニル化剤との極性転換型の反応であると考えられた。光酸化還元触媒存在下、Hantzsch エステルを末端還元剤として 60°C 条件にて青色 LED を照射すると良好な収率で種々のプロパルギルアルコールが得られた。本反応は、他のカルボニル基が共存する基質を用いても、芳香族アルデヒド選択的にアルキニル化が進行する特徴をもつ。

#### 高反応性ラジカルを活性種とした変換反応

##### シクロヘキサンのC(sp<sup>3</sup>)-Hヨウ素化反応



##### アルデヒドとアルキニルスルホンの還元的カップリング反応

