

## クロム触媒を用いたアルデヒドの直鎖選択的アルキル化反応

(東大院薬) ○平尾祐樹・片山友里・三ツ沼治信・金井求

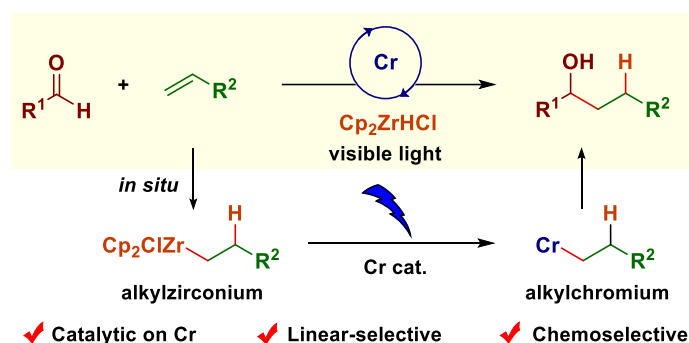
Chromium-Catalyzed Linear-Selective Alkylation of Aldehydes with Unactivated Alkenes  
(Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo) ○Yuki Hirao, Yuri Katayama, Harunobu Mitsunuma, Motomu Kanai

We developed a chromium catalyzed linear-selective alkylation of aldehydes using alkylzirconium species generated in situ from a wide range of alkenes and Schwartz's reagent. The reaction proceeded under mild conditions at ambient temperature and visible light irradiation. Photochemical homolysis of the C–Zr bond afforded alkyl radicals, which were then trapped by a chromium catalyst to generate the alkylchromium(III) species for polar addition to aldehydes. Linear-alkylated products were selectively obtained from both terminal and internal alkenes. Due to the high chemoselectivity, the reaction was applicable to highly functionalized substrates.

**Keywords :** chromium catalyst, hydrozirconation, Schwartz's reagent, photochemical reaction, alkylation

カルボニル化合物の求核的アルキル化反応は有機合成化学において重要な反応のひとつである。従来法では、有機リチウム試薬や有機マグネシウム試薬を用いた手法が広く用いられるものの、その高い反応性や塩基性のために官能基許容性が低いという問題点がある。

今回我々は、アルケンと Schwartz 試薬からヒドロジルコニウム化により生成するアルキルジルコニウム種をクロム触媒と組み合わせることで、可視光照射下、温和な条件でのアルデヒドのアルキル化反応を達成した。ここでは可視光照射下、炭素-ジルコニウム結合の均等開裂により生じる炭素ラジカルをクロム触媒が捕捉することでアルキルクロム種が生じ、反応が進行すると想定している。本反応は末端アルケンおよび内部アルケンにも適用可能で、直鎖選択的にアルキル化反応が進行する。また、本反応は高い化学選択性を示し、無保護アルコールを含む様々な官能基を有する複雑基質への適用も可能であった<sup>1)</sup>。



- 1) Hirao, Y.; Katayama, Y.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 8584.