

三成分ハイブリッド触媒系を用いたアリル位 C(sp³)-H 結合活性化によるアルデヒドの直接的アリル化反応の開発

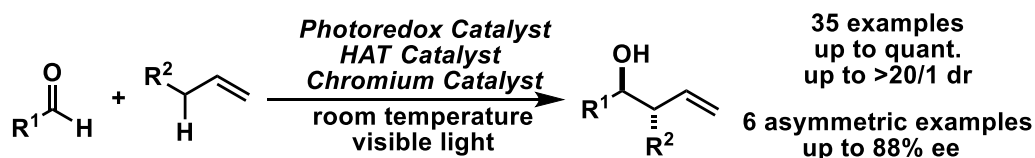
(東大院薬¹) ○田辺 駿¹・三ッ沼 治信¹・金井 求¹

Catalytic Allylation of Aldehydes with Unactivated Alkenes Mediated by Photoredox/HAT/Chromium Ternary Hybrid Catalysis (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*) ○Shun Tanabe¹, Harunobu Mitsunuma¹, Motomu Kanai¹

Catalytic allylation of aldehydes is an important reaction in synthetic organic chemistry because of the versatility of homoallylic alcohols as synthetic intermediates. The methodology is highly established, however, there is room for improvement in view of step and atom economy in the preparation of allyl nucleophile reagents. We developed a ternary hybrid catalyst system for catalytic allylation of aldehydes using unactivated alkenes including feedstock lower alkenes, which are attractive starting materials for organic synthesis due to their wide availability. The catalyst system is composed of a photoredox catalyst, a hydrogen atom transfer (HAT) catalyst, and a chromium catalyst. This reaction proceeds with the various substrates bearing sensitive functional groups under mild conditions such as visible light irradiation and room temperature. Asymmetric reaction is also possible by introducing a chiral ligand for the chromium catalyst.

Keywords : *Hybrid catalysis; C-H Bond Activation; Feedstock Conversion*

アルデヒドの触媒アリル化反応は汎用性のある合成中間体であるホモアリルアルコールの合成法として確立されているが、工程数や原子効率の観点から改善の余地がある。アルケンのアリル位 C(sp³)-H 結合から直接的にアルデヒドの触媒的アリル化反応を達成できれば、水素原子の移動のみを伴う理想的なホモアリルアルコール合成法となり得る。今回我々はフォトレドックス触媒、水素原子移動(HAT)触媒、クロム触媒からなる三成分ハイブリッド触媒系により、アルケンのアリル位 C(sp³)-H 結合から直接的なアルデヒドの触媒的アリル化反応を達成した¹。本反応は豊富に存在する有機合成原料として魅力的な炭素資源アルケンを含む、様々なアルケンを直接的に変換することが可能であり、また室温、可視光照射といった温和な反応条件のため高い官能基許容性を有する。クロム触媒に対して不斉配位子を用いることによって不斉アリル化反応へと展開することも可能であった。



- By-product free and one-step synthesis
- Chemo-, regio-, diastereo-, and enantioselective
- Broad alkene and aldehyde scopes including feedstock alkenes

1) Tanabe, S.; Mitsunuma, H.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12374.