

光レドックス触媒とチオール触媒の協働作用によるシリルエノールエーテルのアリル位 Mannich 型反応

(名大 WPI-ITbM; 名大院工) ○中島 翼・大松 亨介・大井 貴史

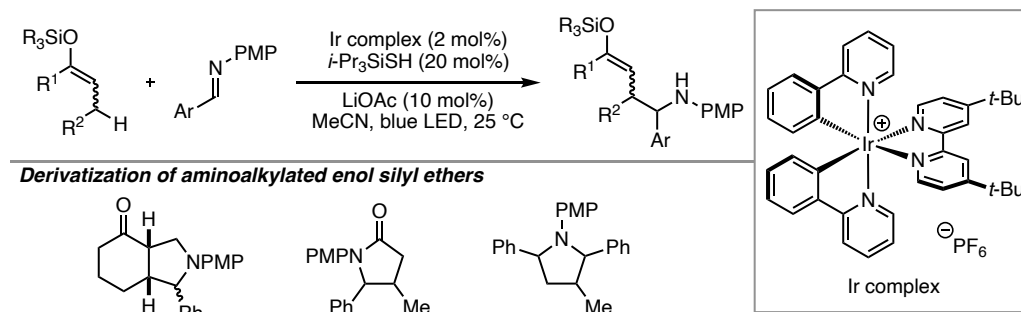
Mannich-Type Allylic C–H Functionalization of Enol Silyl Ethers under Photoredox-Thiol Hybrid Catalysis

(WPI-ITbM, Nagoya Univ.; Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.) ○Tsubasa Nakashima, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi

Recently, we have reported direct transformations of allylic C–H bonds of enol silyl ethers under photoredox and Brønsted base hybrid catalysis, which rely on the generation of nucleophilic allylic radicals via single-electron oxidation and deprotonation sequence.¹ One of the salient features of this protocol is the broad substrate scope, as a series of cyclic and acyclic ketone-derived enol silyl ethers undergo allylic C–H alkylation to afford β-functionalized ketone derivatives. Here, we extend the allylic C–H functionalization strategy toward establishing Mannich-type reaction of enol silyl ethers with imines.

Keywords : Hybrid Catalysis; Photoredox Catalysis; Hydrogen-Atom Transfer; Enol Silyl Ether; Imine

我々は最近、光レドックス触媒と Brønsted 塩基触媒を用いたシリルエノールエーテルのアリル位 C–H アルキル化反応を開発した¹⁾。本法では、シリルエノールエーテルの一電子酸化に続くメソリティック開裂を制御することで求核的なアリルラジカルを生成させ、エノールエーテル部位を残したままアリル位の C–H 結合を変換できる。また、本反応に続く極性反応によって、多様かつ複雑なカルボニル化合物を短工程で合成することが可能となる。今回我々は、本手法の適用性の拡大を指向し、シリルエノールエーテルとイミンを基質とするアリル位 Mannich 型反応の開発を行った²⁾。イミンへの付加体であるアミン誘導体は、光レドックス触媒によって容易に酸化を受け、生成物阻害を起こし得るため、一電子酸化–脱プロトン化とは異なる方法論でアリルラジカルを生成させる必要があった。本講演では、反応開発の詳細と、アリル位アミノアルキル化生成物の誘導化について詳述する。



1) K. Ohmatsu, T. Nakashima, M. Sato, T. Ooi, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2706.

2) T. Nakashima, K. Ohmatsu, T. Ooi, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 141.