

エノールシリルエーテルを活用するアルケンによるケトン α 位のアルキル化反応の開発

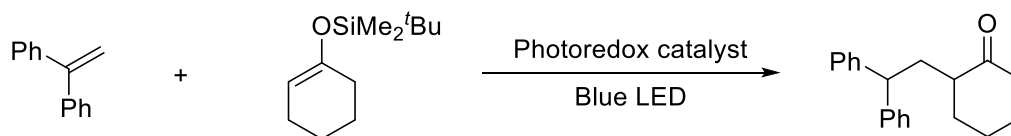
(東大院理) ○平田 翼・小笠原 由紘・山下 恭弘・小林 修

Development of α -Alkylation Reactions of Ketones with Alkenes via Formation of Enol Silyl Ethers (School of Science, The Univ. of Tokyo) OTsubasa HIRATA, Yoshihiro OGASAWARA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI,

Recently, our group has reported Brønsted base-photoredox catalyst hybrid systems for alkylation of malonates with alkenes, in which the key to success is oxidation of the corresponding enolates¹⁾. However, the desired adduct was not obtained when ketones, which are less acidic, were employed. Instead, we focused on enol silyl ethers, which are equivalents of enolates but less basic, and developed photo-induced α -alkylation reactions of enol silyl ethers with alkenes. The reactions proceeded smoothly in the presence of a photoredox catalyst under visible-light irradiation conditions. Based on mechanistic consideration, it was assumed that the reactions proceeded via formation of the corresponding α -carbonyl radicals, which could easily react with alkenes under radical addition conditions.

Keywords: Photoredox Catalyst; Visible-light; Alkylation; Enol Silyl Ether; Alkene

近年当研究室では、エノラートの酸化を鍵とするアルケンを用いたマロン酸エステルのアルキル化反応を報告した¹⁾。一方で、同様の条件下で酸性度の低いケトンを用いた場合、目的のアルキル化体は得られなかった。そこで、演者らはエノラート等価体であるエノールシリルエーテルに着目し、アルケンを用いたアルキル化反応を行った。種々検討の結果、光酸化還元触媒存在下で可視光を照射して、エノールシリルエーテルにアルケン類を作用させると、対応するケトンの α 位がアルキル化された付加体が良好な収率で得られることを見いだした。本反応ではエノールシリルエーテルが酸化され、 α カルボニルラジカルを生じることでラジカル付加反応が進行していると考えられる。本講演では、反応の開発までの経緯及び反応機構の検討について詳細に述べる。



1) Kobayashi, S. *et al.* *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10546.