

光酸化還元触媒を用いたエノールシリルエーテルとアルケンとの反応の展開

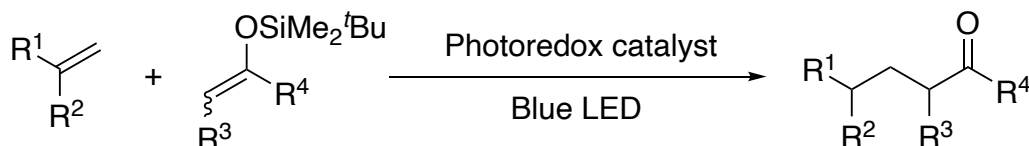
(東大院理) ○小笠原 由紘・平田 翼・山下 恭弘・小林 修

Expansion of Photo-Induced Reactions of Enol Silyl Ethers with Alkenes (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Yoshihiro OGASAWARA, Tsubasa HIRATA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI,

Our group has reported photo-induced alkylation reactions of less nucleophilic enolates with alkenes¹⁾, and we recently discovered that α -alkylation reactions of enol silyl ethers with 1,1-diphenylethylene proceeded in good yields under visible-light irradiation conditions. Here, we investigated further expansion of this methodology. After intensive investigations, various enol silyl ethers were found to be available in the catalytic system. However, simple styrene derivatives were difficult to be employed. On the other hand, the reactions proceeded smoothly by using a thiol as a co-catalyst. Surprisingly, the co-catalyst improved reactivities of simple alkenes bearing no aromatic group, and the reactions proceeded smoothly. It is assumed that the thiol played a role of a hydrogen atom transfer (HAT) catalyst.

Keywords: Photoredox Catalyst; Alkylation; Enol Silyl Ether; Alkenes; Thiols

当研究室では、これまでに低求核性のエノラートとアルケンとの光触媒反応を報告しており¹⁾、これに基づき、最近演者らは光酸化還元触媒存在下で可視光を照射することにより、エノールシリルエーテルと1,1-ジフェニルエチレンとの反応が円滑に進行することを見いだした。そこで、この反応のさらなる展開を目指した。本触媒系は、種々のエノールシリルエーテルを用いた場合においても、良好な収率で反応が進行した。一方で、単純スチレン類はこの触媒系には適用することが困難であったが、チオール類を共触媒として用いることにより円滑に目的の反応が進行することを見いだした。さらに、芳香環をもたない単純アルケンとの反応も、チオール類を添加することにより反応性の向上が見られた。このチオール類は、水素原子移動(HAT)触媒として機能していると考えられる。本発表では、より詳細な検討結果について報告する。



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