

EDA 錯体を用いたアルケンの可視光駆動型メタルフリーヒドロアシル化反応の開発

(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○景山 那優¹・渡部 太登¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

Electron Donor-Acceptor Complexes Promotes Visible-Light-Driven Metal-Free Hydroacylation of Alkenes (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*JST PRESTO*) ○Nayu Kageyama,¹ Taito Watanabe,¹ Yutaka Saga,¹ Mio Kondo,^{1,2} Shigeyuki Masaoka,¹

Photochemical organic reactions using electron donor-acceptor (EDA) complexes have attracted recent attention as an attractive synthetic approach that can significantly expand the potential of organic synthetic chemistry.

Recently, we have developed visible-light-driven hydroacylation of unactivated alkenes using benzimidazolines (BIs) as new acyl donors. However, this reaction requires an expensive Ir transition metal catalyst. Herein, we achieve a metal-free hydroacylation reaction of unactivated alkenes using an EDA complex comprising BI (1) and an organocatalyst.

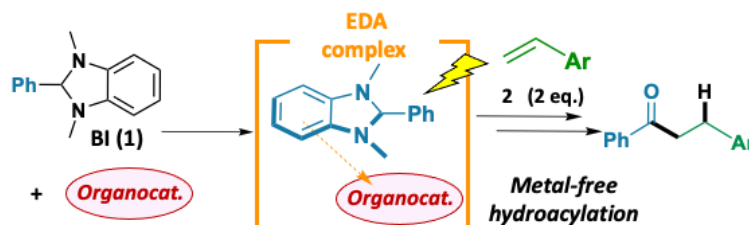
Keywords : *Electron Donor-Acceptor (EDA) Complexes; Metal Free; Visible-Light-Driven Radical Synthetic Chemistry; Hydroacylation*

電荷移動 (EDA) 錯体を利用した有機分子変換法は、金属フリーの条件において、安価で汎用的な有機分子群の多彩な組み合わせによって活性ラジカル種を生成可能であり、有機合成化学の可能性を大幅に拡張しうる新規光化学的合成方法論として近年注目を集めている¹⁾。

当研究室では最近、ベンズイミダゾリン (BI) 類 (1) が新規アシル源として機能することを初めて見出し、従来困難であった不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応を達成した²⁾。しかしながら本反応は高価な Ir 金属が必要であり、より環境調和性の高い有機分子触媒を用いた新たな手法の開発が望まれる。そこで我々は、上述の EDA 錯体に着目し、電子ドナー1と電子アクセプター有機触媒による EDA 錯体形成と続く錯体内1電子移動、ラジカル活性種の生成を経ることで所望の反応を金属フリー条件で実現できる

のではないかと考えた。

種々検討の結果、安価かつ汎用的な有機分子触媒を用いることで、金属フリー条件における不活性アルケンの可視光駆動型



ヒドロアシル化反応を実現した。反応検討、機構解析の詳細について発表する。

1) For a review on EDA complexes: P. Melchiorre *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461–5476.

2) Y. Saga, Y. Nakayama, T. Watanabe, M. Kondo, S. Masaoka. *under revision*.