

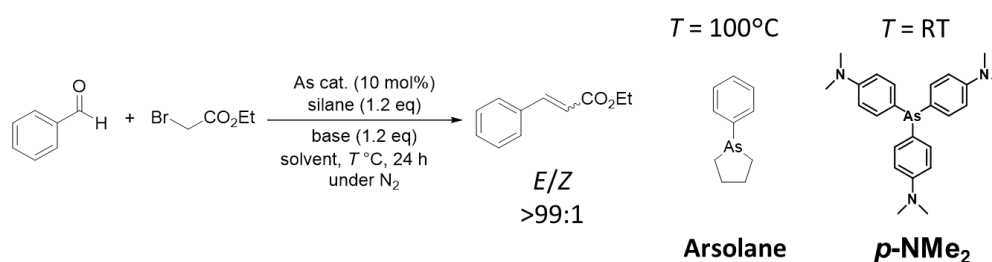
触媒的 arsa-Wittig 反応の開発とヒ素触媒の設計戦略

(京工繊大院工学) ○稲葉 凌斗・行安 純哉・湯村 尚史・井本 裕顕・中 建介
 Development of Catalytic Arsa-Wittig Reaction and Design Strategy of Arsenic Catalyst
 (Grad. Sch. of Sci. and Tech., Kyoto Inst. of Tech.) ○Ryoto Inaba, Junya Yukiyasu, Takashi Yumura, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Catalytic Wittig reaction is one of the most famous reactions for the formation of carbon-carbon double bonds. The concept of catalytic Wittig reaction is that the produced phosphine oxide is selectively reduced in situ by using silane as a reducing agent. This reaction has two problems. One is the limitation of skeleton of phosphine catalyst to react catalytically. The other is difficulty to control *E/Z* selectivity. On the other hand, arsa-Wittig reaction has excellent *E*-selectivity compared with catalytic Wittig reaction. In this work, we synthesized arsolane as a catalyst, and conducted DFT calculations to reveal the difference in *E/Z* selectivity between phosphorus and arsenic catalysts. Moreover, we designed arsenic catalyst (*p*-NMe₂) to achieve room temperature catalytic arsa-Wittig reaction with excellent *E*-selectivity.

Keywords : Wittig reaction; Organoarsenic chemistry

触媒的 Wittig 反応はカルボニル化合物と有機ハロゲン化物からアルケンを合成する非常に有用な反応として知られている。この反応は副生するホスフィンオキシドを効率的に還元することで触媒的に進行させることに成功した。しかし、そのためにはリン触媒を環骨格にする必要があるという骨格上の制限がある。それに加えこの反応は *E/Z* 選択性が温度に強く依存し制御が困難である。一方、ヒ素に変えた arsa-Wittig 反応はリンに比べ高い *E* 体選択性を示すことが知られている。本研究では、リン触媒にならって環骨格を有するヒ素触媒を合成し、リンとヒ素での選択性の違いを計算により明らかにした。更に、環状に縛られないヒ素触媒ならではの設計を行うことで室温で高効率・高選択的に反応を進行させることを達成した(Scheme 1)。



Scheme 1. Catalytic arsa-Wittig reaction

- 1) R. Inaba, I. Kawashima, T. Fujii, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 13400-13407.
- 2) J. Yukiyasu, R. Inaba, T. Yumura, H. Imoto, K. Naka *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 6786-6794.