

不活性アルケンを用いた活性メチレン化合物の光触媒的アルキル化反応の開発

(東大院理) ○小笠原 由紘・Trisha Banik・山下 恭弘・小林 修

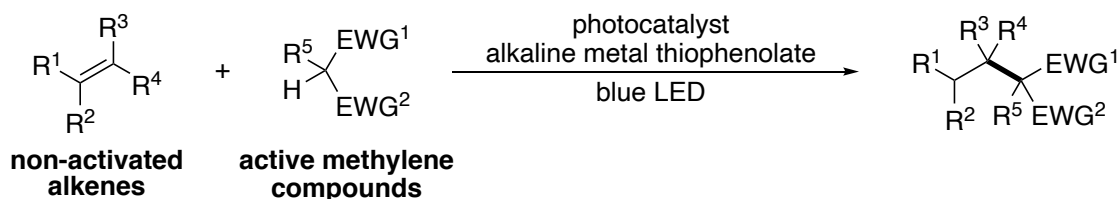
Development of Photocatalytic Alkylation Reactions of Active Methylene Compounds with Non-activated Alkenes (School of Science, The Univ. of Tokyo)

○Yoshihiro OGASAWARA, Trisha BANIK, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI,

Recently, our group has reported photocatalytic α -alkylation reactions of malonates based on oxidative activation of their enolates, and a problem was that applicable alkenes were limited to styrene derivatives. Herein, we developed Brønsted base/hydrogen atom transfer multi-functional catalyst systems for α -alkylation reactions of active methylene compounds with non-activated alkenes. In the presence of a photoredox catalyst and an alkaline metal thiophenolate, the reactions proceeded smoothly under visible light irradiation. The catalyst system enabled highly atom economical and efficient reactions in low catalyst loading. Furthermore, it was found that the reactions showed a broad substrate scope including gaseous alkenes with high functional group tolerance.

Keywords: Photoredox Catalyst; Hydrogen Atom Transfer; Alkylation; Visible Light; Non-activated Alkene

近年、我々は光触媒を用いるマロン酸エステルの酸化的活性化を経たアルケンとの α 位アルキル化反応を報告している¹⁾。ここでは、適用可能なアルケンがスチレン類に限られることが問題であった。そこで今回、Brønsted 塩基/水素原子移動複合機能触媒系の開発を行い、光触媒反応と組み合わせることで、1-デセン等の不活性アルケンを実用アルキル化剤として用いた活性メチレン化合物の高効率アルキル化反応の実現を志向した。その結果、光触媒存在下、アルカリ金属チオフェノートを複合機能触媒として用いて可視光を照射することにより、目的の反応が円滑に進行することを見出した。本反応は原子効率 100%かつ高い官能基許容性を示し、極めて低い触媒量でも高効率に進行する。さらに、1-プロペンなどの常温常圧で気体状の不活性アルケンとの反応においても良好な収率で生成物を得ることができる。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.