

光酸化還元/コバルト/N-ヘテロ環カルベン/ブレンステッド塩基協働触媒によるアルケンのマルコフニコフ選択的ヒドロアシル化反応

(金沢大院医薬保¹・京大化研²・JST さきがけ³) ○武川 勇之助¹・中川 雅就¹・長尾 一哲²・大宮 寛久^{2,3}

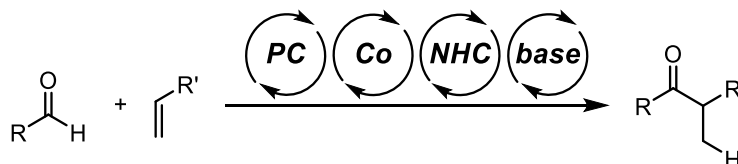
A Photoredox/Cobalt/N-Heterocyclic Carbene/Brønsted Base Cooperative Catalysis for Markovnikov Selective Hydroacylation of Alkenes (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*, ²*ICR, Kyoto Univ.*, ³*JST PRESTO*) ○Yunosuke Takekawa,¹ Masanari Nakagawa,¹ Kazunori Nagao,² Hirohisa Ohmiya^{2,3}

We found that a photoredox/cobalt/N-heterocyclic carbene/Brønsted base cooperative catalysis for Markovnikov selective hydroacylation of alkenes with aldehydes under visible light irradiation. This protocol can provide branched ketones from readily available materials in atom-economical way.

Keywords : Photoredox; N-Heterocyclic Carbene; Cobalt; Hydroacylation

アルデヒドを用いたアルケンのヒドロアシル化反応は、入手容易な化合物から有用なケトン合成する魅力的な反応である。ヒドロアシル化反応は古くから研究されており、主に遷移金属触媒もしくは N-ヘテロ環カルベン (NHC) 触媒を用いた手法が報告されてきた。しかし、前者では反応中間体から望まない脱カルボニル反応が競合する点、後者ではケトン生成物が位置異性体の混合物になる点が問題となることから、効率的かつ選択的なヒドロアシル化反応の報告例は少ない。

我々は、NHC 触媒によるアルデヒドとカルボン酸誘導体の脱炭酸クロスカップリング反応を報告した。¹ 本反応では、NHC 触媒とアルデヒドから形成するブレスロー (エノール) 中間体がプロトン、1 電子およびケチルラジカル供与体として働く。また、我々は、光酸化還元/コバルト/ブレンステッド酸触媒存在下におけるアルケンのヒドロ官能基化反応を報告した。² 本反応では、コバルト(II)触媒が 1 電子とプロトンを受け取ることで、コバルト(III)ヒドリド種に変換され、続いてアルケンへのマルコフニコフ選択的な金属ヒドリド水素原子移動によりアルキルラジカルが形成される。本研究では、これらの知見を組み合わせることで、可視光照射下、光酸化還元触媒、コバルト触媒、NHC 触媒、ブレンステッド塩基触媒からなる協働触媒システムを活用したアルデヒドによるアルケンのマルコフニコフ選択的ヒドロアシル化反応を見出した。本反応は、位置選択的に進行し、さらに脱カルボニル化体のような副生成物は観測されないことから、従来の問題点を解決することができた。



1) Ishii, T.; Kakeno, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3854–3858.

2) Nakagawa, M.; Matsuki, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7953–7959.