

光触媒を用いたアルケンによるカルボニル化合物の α -アルキル化反応の開発

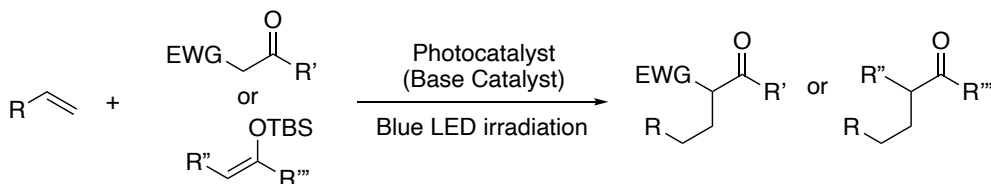
(東大院理) ○山下恭弘・小林修

Development of Photoinduced α -Alkylation Reactions of Carbonyl Compounds with Alkenes (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Yasuhiro YAMASHITA・Shū KOBAYASHI

α -Alkylation reactions of carbonyl compounds are a fundamental methodology in carbon-carbon bond formation. Compared to allylation reactions with alkyl halides in substitution fashion, the alkylation reactions with alkenes in addition fashion are more atom economical methodology; however, available alkenes are limited to activated alkenes such as Michael acceptors. Here, we investigated photoinduced α -alkylation reactions of carbonyl compounds with alkenes as electrophiles. α -Carbonyl radicals, which were prepared from alkaline metal enolates or silicon enolates by using photocatalysts, smoothly reacted with alkenes bearing no electron-withdrawing group (EWG) under blue light irradiation to afford the desired products in good to high yields. In this presentation, we will report our recent research results on the alkylation reactions via α -carbonyl radical formation.

Keywords: Photocatalyst; Radical; Carbon-carbon Bond Formation; Carbonyl Compound; Alkene

カルボニル化合物の α 位でのアルキル化反応は、有機合成化学において基本的な炭素-炭素結合生成反応である。この反応は、求電子剤としてハロゲン化アルキル等を用いる求核置換反応によって主に行われている一方で、アルケンに対する求核付加反応によるアルキル化は、高い原子効率を実現できるが電子求引基(EWG)を持たないアルケンは反応性が低いため、それを用いた反応はしばしば困難であった。演者らは、反応性の低いアルケンを用いる汎用的なアルキル化反応の実現を志向し、 α -カルボニルラジカルを用いる反応の検討を行った。これまでに活性メチレン化合物であるマロン酸エステル等とスチレン類との反応において、触媒的に発生させたエノラートの一電子酸化による α -カルボニルラジカルの発生の検討を行い、有機光触媒と金属塩基触媒を用いることによって、青色光照射下で目的の反応が温和な条件で進行することを明らかにしている¹⁾。さらに、酸性度の低いケトンやエステルの反応も、それらのケイ素エノラートを前駆体として用いることによって進行することを見出した^{2,3)}。さらに、最近、1-デセンのような不活性アルケンを用いる反応の開発も行った。本講演では、最近の成果も含めた本研究の詳細について報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. ACS Catal.* **2020**, *10*, 10546; 2) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. Org. Lett.* **2021**, *23*, 5693; 3) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200647.