

活性メチレンおよびメチン化合物の不活性アルケンによる光アルキル化反応

(東大院理) ○山下恭弘・小林 修

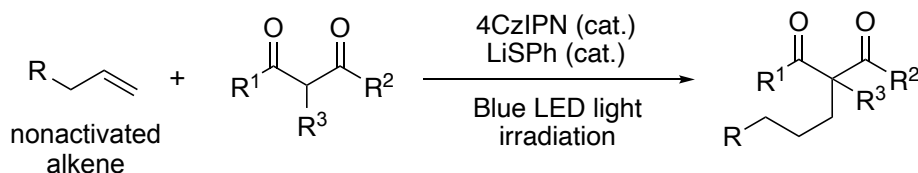
Development of Photoinduced Alkylation Reactions of Active Methylene and Methine Compounds with Nonactivated Alkenes

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Yasuhiro YAMASHITA・Shū KOBAYASHI

α -Alkylation reactions of carbonyl compounds are a fundamental methodology in organic synthesis. While traditional alkylation methods based on nucleophilic substitution of alkyl halides are less atom-economical, the addition reactions of alkenes offer a more sustainable approach. However, utilizing nonactivated alkenes like 1-decene has been historically challenging due to their limited reactivity. Recently, we have reported the development of a photoinduced α -alkylation strategy for active methylene and methine compounds with nonactivated alkenes.¹⁾ This reaction employs an organophotocatalyst such as 4CzIPN and lithium thiophenoxide (LiSPh) under blue LED light irradiation. Under mild reaction conditions and with low catalyst loading, the desired products are obtained in high yields with a slight excess of active methylene/methine compound relative to the alkene. In this presentation, we will report our recent findings on this novel alkylation reactions of active methylene and methine compounds with nonactivated alkenes.

Keywords: Nonactivated Alkene; Photocatalyst; Active methylene compound; Alkylation; Visible light

カルボニル化合物 α 位でのアルキル化反応は、これまで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には反応性が低く、特に 1-デセン等の不活性アルケンを用いた反応は非常に困難であった。最近、演者らは、不活性アルケンによる活性メチレン化合物等のアルキル化反応を、有機光触媒である 4CzIPN とリチウムチオフェノキシド触媒を用いることにより、青色光照射下で実現することに成功した¹⁾。この反応は、温和な条件下、アルケンに対して少過剰量の活性メチレン化合物の使用で高収率にて進行することや、用いる触媒量が少なくても良いこと等の特徴を有し、実用性の面からも理想的なアルキル化反応の一つであると言える。本講演では、この反応に関する研究の最新の成果について報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.