

## アンチ光レドックス白金触媒によるケトン及びイミンの還元的アリル化反応

(北大理<sup>1</sup>・WPI-ICReDD<sup>2</sup>) ○下里 絢平<sup>1</sup>・西村 亘世<sup>1</sup>・福世 文大<sup>1</sup>・清水 洋平<sup>1,2</sup>・増田 侑亮<sup>1</sup>・澤村 正也<sup>1,2</sup>

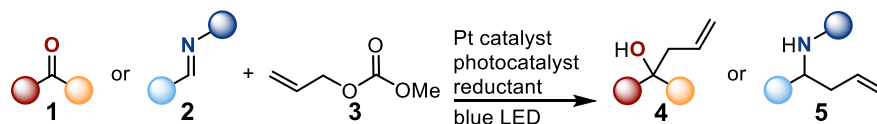
Anti-photoredox Platinum-catalyzed Reductive Allylation of Ketones and Imines (<sup>1</sup>*Hokkaido University*, <sup>2</sup>*WPI-ICReDD*) ○Junpei Shimosato,<sup>1</sup> Kousei Nishimura,<sup>1</sup> Bunta Fukuyo,<sup>1</sup> Yohei Shimizu,<sup>1,2</sup> Yusuke Masuda,<sup>1</sup> Masaya Sawamura<sup>1,2</sup>

Photoredox-catalyzed reductive allylation reactions of carbonyl compounds offer a practical way to synthesize homoallylic alcohols. However, these catalytic systems were only applied to allylation of aldehydes in most cases.<sup>1)</sup> We previously reported photoinduced platinum-catalyzed reductive allylation of  $\alpha$ -diketones with allyl carbonates under blue LED irradiation.<sup>2)</sup> Based on this finding, we developed a photoredox/platinum dual-catalytic system for reductive allylation of more general substrates, monoketones and imines. When a mixture of a ketone (**1**) or an imine (**2**) and allyl carbonate (**3**) was irradiated with blue LED light in the presence of a platinum catalyst, a photoredox catalyst, and the reducing agent, the corresponding homoallylic alcohol (**4**) or homoallylic amine (**5**) was obtained. The reaction proceeded specifically with platinum, while nickel and palladium were much less effective metals. Mechanistic studies suggested that "anti-photoredox property" of the platinum catalyst enables selective substrate reduction and efficient allylation.

**Keywords :** *Platinum catalyst; Ketone; Imine; Photoredox catalyst; Reductive allylation*

光酸化還元触媒を用いたカルボニル化合物の還元的アリル化反応は、ホモアリルアルコールを合成する実用的な手法であるが、主に基質がアルデヒドに制限されていた<sup>1)</sup>。これに対し我々は、光と白金触媒を用いた $\alpha$ -ジケトンの還元的アリル化反応を見出した<sup>2)</sup>。しかし、反応には基質分子の直接励起が必要であり、依然として適用可能な基質に制限があった。

本研究では、白金触媒に加えて光酸化還元触媒を共存させることで、可視光領域に吸収を持たないモノケトンやイミンの還元的アリル化反応が進行することを見出した。基質であるケトン(**1**)もしくはイミン(**2**)と炭酸アリルエステル(**3**)の混合物に対して、青色 LED 光の照射下で白金触媒、光酸化還元触媒、および還元剤を作用させることで、ホモアリルアルコール(**4**)もしくはホモアリルアミン(**5**)が高収率で得られた。本反応は白金触媒で特異的に進行し、ニッケルやパラジウム触媒では収率が大幅に低下した。機構解析により、白金触媒が光酸化還元触媒による 1 電子還元を受けにくい「アンチ光レドックス特性」を持つことが明らかになり、これが基質の選択的還元と目的のアリル化反応を可能にしたと考えられる。



1) For selected examples, see: a) P. G. Cozzi *et al.* *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3857. b) L. Shi *et al.* *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2992. 2) J. Shimosato, M. Sawamura, Y. Masuda, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 2023.