

## クロム錯体/イオンペア水素原子移動触媒系を用いたケトンの触媒的アリル化反応

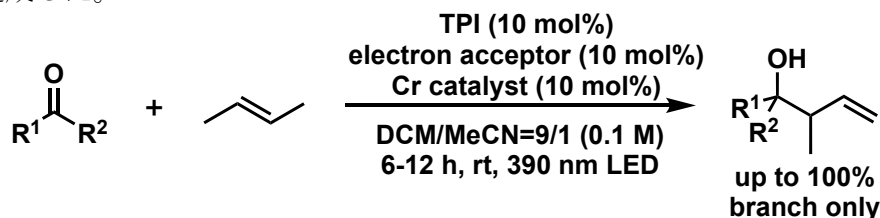
(東大院薬<sup>1)</sup>) ○有井 優<sup>1</sup>・陳 虹宇<sup>1</sup>・三ツ沼 治信<sup>1</sup>・金井 求<sup>1</sup>

Direct Catalytic Allylation of Ketones via Chromium Complex/Ion Pair Hydrogen Atom Transfer Catalysis (<sup>1</sup>*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, Japan*) ○Suguru Arai,<sup>1</sup> Hongyu Chen,<sup>1</sup> Harunobu Mitsunuma,<sup>1</sup> Motomu Kanai<sup>1</sup>

Tertiary homoallylic alcohols are prevalent in pharmaceuticals and natural products. Their synthesis necessitates the development of efficient methods. While the nucleophilic addition of allyl metal species to ketones is a common approach, it requires the preparation of stoichiometric allyl metal species and generates side-products. In addition, this approach has low functional group tolerance. A solution to these problems is the catalytic allylation of ketones via C-H bond activation of simple alkenes, which are abundant as petroleum resources. Our group reported allylation of aldehydes with simple alkenes using a three-component catalyst system consisting of a photoredox catalyst, hydrogen atom transfer catalyst, and a chromium catalyst<sup>1)</sup>. We have identified the catalytic branch-selective allylation of many ketones under 390 nm LED irradiation via C-H activation of simple alkenes, using a chromium catalyst and hydrogen atom transfer ion pair catalyst consisting of a thiophosphoric imide (TPI) and *N*-heteroaromatic molecule.

**Keywords :** photocatalyst; ketone; HAT catalyst; C-H activation; chromium

第3級ホモアリルアルコールは医薬品や天然物に広く見られる構造であり、この四置換炭素を持つアルコールの効率的な合成法の確立は重要である。この合成法の1つにケトンに対するアリル金属種の求核付加反応が挙げられる。しかし、このような従来法では、化学量論量のアリル金属種を必要とし、副生成物の生成や官能基許容性の低さが問題となり、理想的ではない。これらの問題点を解決する方法として、石油資源として豊富に存在する単純アルケン为原料として用いた C-H 活性化を経るケトンの触媒的アリル化反応が挙げられる。所属研究室では、光レドックス触媒・水素原子移動触媒・クロム触媒の三成分触媒系を利用し、単純アルケン为原料とするアルデヒドの触媒的アリル化反応を達成している<sup>1)</sup>。本研究ではこの三成分触媒系の発想を利用し、クロム錯体触媒と、チオリン酸イミド(TPI)と *N* ヘテロ芳香環からなるイオンペア水素原子移動触媒を用いて、390 nm LED 照射下、不活性アルケンの C-H 結合活性化を介した廃棄物を生成しない触媒的アリル化反応を branch 選択的に数多くのケトンで達成した。



1) Tanabe, S.; Mitsunuma, H.; Kanai, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12374.